UNIVERSITATEA *TRANSILVANIA* DIN BRAŞOV

Rodica ȚICĂ **Dana PERNIU**
Cristina BOGATU **Ileana MANCIULEA**

CHIMIE

2011

CUPRINS

Unitatea de învățare nr.1 – Noțiuni privind structura materiei
1.1. Structura atomului 7
1.2. Fenomene chimice. legile chimiei 11
1.3. Să ne reamintim 13
1.4. Rezumat 13
1.5. Autoevaluare 13
1.6. Exerciții şi probleme 14
Unitatea de învățare nr.2 – Apa
2.1. Starea naturală 17
2.2. Proprietăți fizice 17
2.3. Proprietăți chimice 18
2.4. Să ne reamintim 20
2.5. Rezumat 20
2.6. Autoevaluare 20
2.7. Exerciții şi probleme 20
Unitatea de învățare nr.3 – Apa. Duritatea apei
3.1. Duritatea apei 21
3.2. Purificarea apei 23
3.3. Să ne reamintim 24
3.4. Rezumat 25
3.5. Autoevaluare 25
3.6. Exerciții şi probleme 26
Unitatea de învățare nr.4 – Sisteme disperse. Soluții moleculare
4.1. Soluții moleculare 28
4.2. Să ne reamintim 35
4.3. Rezumat 36
4.4. Autoevalua 36
4.5. Exerciții şi probleme 36
Unitatea de învățare nr.5 – Sisteme disperse. Echilibre ionice
5.1. Echilibre ionice 38
5.2. Să ne reamintim 43
5.3. Rezumat 43
5.4. Autoevaluare 43
5.5. Exerciții şi probleme 44
Unitatea de învățare nr.6 – Metale
6.1. Consideraţii generale 47
6.2. Metode generale de obținere a metalelor 47
6.3. Purificarea metalelor 47
6.4. Proprietățile fizico-chimice ale metalelor 50
6.5. Să ne reamintim 55
6.6. Rezumat 55
6.7. Autoevaluare 55
6.8. Exerciții şi probleme 56
Unitatea de învățare nr.7 – Metale.Coroziune
7.1. Coroziunea. Consideraţii generale 58
7.2. Protecția anticorozivă..... 60
7.3. Să ne reamintim 64
7.4. Rezumat 64
7.5. Autoevaluare 64
7.6. Exerciții şi probleme 65

Unitatea de învățare nr.8 - Combustibili
8.1. Noțiuni generale ... 66
8.2. Combustibili pentru motoare cu ardere internă ... 69
8.3. Să ne reamintim ... 75
8.4. Rezumat ... 75
8.5. Autoevaluare ... 76
8.6. Exerciții şi probleme ... 76
Unitatea de învățare nr.9 – Lubrifianți. Abrazivi
9.1. Lubrifianți ... 78
9.2. Uzura suprafețelor. Abraziunea ... 82
9.3. Să ne reamintim ... 84
9.4. Rezumat ... 84
9.5. Autoevaluare ... 84
9.6. Exerciții şi probleme ... 84
Unitatea de învățare nr.10 – Compuşi macromoleculari organici
10.1. Compuşi macromoleculari organici ... 87
10.2. Să ne reamintim ... 92
10.3. Rezumat ... 93
10.4. Autoevaluare ... 93
10.5. Exerciții şi probleme ... 93
Unitatea de învățare nr. 11 – Polimeri anorganici. Sticle şi materiale ceramice
11.1. Polimeri anorganici. Sticle şi materiale ceramice ... 94
11.2. Materiale ceramice ... 97
11.3. Să ne reamintim ... 98
11.3. Rezumat ... 98
11.4. Autoevaluare ... 99
11.5. Exerciții şi probleme ... 99
Unitatea de învățare nr. 12 – Surse chimice de curent electric. Pile primare
12.1. Conversia electrochimică a energiei ... 100
12.2. Pile primare ... 103
12.3. Să ne reamintim ... 105
12.4. Rezumat ... 105
12.5. Autoevaluare ... 105
12.6. Exerciții şi probleme ... 105
Unitatea de învățare nr. 13 – Surse chimice de curent electric. Pile secundare
13.1. Pile secundare (acumulatori) ... 107
13.2. Să ne reamintim ... 110
13.3. Rezumat ... 110
13.4. Autoevaluare ... 110
13.5. Exerciții şi probleme ... 110
Model de evaluare finală ... 111
Lucrări de laborator
1. Norme de tehnica securității muncii ... 112
2. Elemente de chimie analitică ... 114
3. Apa ... 116
4. Măsurarea pH-ului ... 117
5. Combustibili şi lubrifianți ... 118
6. Surse chimice de curent ... 120
7. Studiul fenomenului de coroziune. Metoda galvanostatică ... 122
Anexe ... 125
Anexa 5 – Dicționar de chimie ... 129
Bibliografie ... 143

INTRODUCERE

Materialul este elaborat astfel încât să fie un ghid util studenților care urmează cursul de Chimie Generală. Conținutul informațional selectat scoate în evidență aplicațiile practice ale chimiei. Scopul principal este acela de a prezenta conceptele fundamentale, legile, fenomenele chimice şi de a reliefa aplicațiile lor practice. Prezentarea este făcută atât sub aspect calitativ cât şi cantitativ. La sfârşitul fiecărui capitol sunt propuse întrebări, exerciții şi probleme prin care fiecare student poate verifica ceea ce a învățat.

Materialul propune de asemenea şi o serie de lucrări practice prin care se urmăreşte aplicarea practică a noțiunilor teoretice precum şi formarea deprinderilor practice de lucru în laboratorul de chimie. Prin efectuarea lucrărilor practice, studenții au posibilitatea de a învăța şi exersa operarea (atât teoretică cât şi practică) cu conceptele fundamentale ale chimiei precum şi cu strategiile de abordare a problemelor specifice chimiei.

După ce veți studia conținutul propus în materialul de față, veți avea o serie de cunoştințe pe care le puteți verifica rezolvând întrebările şi problemele propuse la sfârşitul fiecărui capitol.

Obiectivele cursului

Cunoştințele pe care le veți acumula studiind acest material se încadrează în următoarele categorii:

1. Cunoaşterea conceptelor specifice chimiei: definirea conceptelor, utilizarea denumirilor conceptelor în contexte semnificative, utilizarea acestora în rezolvarea problemelor.
2. Cunoaşterea reprezentării informației chimice la nivel microscopic, macroscopic şi simbolic.
3. Formarea de deprinderi necesare rezolvării unor probleme prin utilizarea algoritmilor specifici chimiei.

Competențe conferite

Pe parcursul studiului, vă puteți ghida după competențele propuse de autori, pentru fiecare unitate de învățare. Competențele sunt formulate sub formă de enunțuri prin care se specifică ceea ce trebuie să ştiți!!!

Resurse şi mijloace de lucru

Pe parcursul lucrărilor de laborator se vor utiliza substanțe chimice, vase şi aparate de laborator, specifice. Acestea vor fi mânuite cu atenție, sub supravegherea cadrului didactic.

Structura cursului

Cursul este structurat pe 13 unități de învățare. La sfârşitul fiecărei unități de învățare sunt prevăzute exerciții şi probleme care constituie aplicații ale cunoştințelor din unitatea de învățare.

Cerințe preliminare

Eficiența învățării depinde şi de cunoştințele de chimie acumulate în gimnaziu şi în liceu, dar şi de câteva noțiuni generale de matematică şi de fizică.

Discipline deservite

Cunoştinţele de chimie achiziţionate vă vor folosi pentru explicarea unor fenomene studiate în cadrul disciplinelor de specialitate, ca de exemplu:
Mecanica; Rezistenţa materialelor; Electronică; Electrotehnică şi maşini electrice; Materiale plastice, ceramice şi compozite; Combustibili, lubrifianţi, materiale de întreţinere a autovehiculelor; Inginerie şi legislaţia mediului; Metode de asigurare a calităţii; Cunoaşterea şi aplicarea măsurilor de reducere a poluării etc.

Durata medie de studiu individual

Fiecare unitate de învăţare poate fi parcursă, în medie, în 2 ore de studiu individual, iar pentru rezolvarea testului de autoevaluare şi a aplicaţiilor, rezervaţi-vă încă 2 ore de studiu!

Evaluarea

Evaluarea finală se efectuează prin examen scris, în sesiunea de examene, conform programărilor. Prezentarea la examen este condiţionată de efectuarea lucrărilor de laborator.

Nota finală se va calcula luând în considerare nota de la examen (80%) şi activitatea din laborator (20%).

Prof. univ. dr. Rodica ŢICĂ
Conf. univ. dr. Dana PERNIU
Şef lucr. dr. Cristina BOGATU
Şef lucr. dr. Ileana MANCIULEA

Unitatea de învățare nr. 1
NOȚIUNI PRIVIND STRUCTURA MATERIEI

Introducere

În această unitate de învățare sunt cuprinse principalele noțiuni şi concepte fundamentale ale chimiei, precum şi exemple de utilizare a acestora în calculele chimice.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- Defineşti atomul;
- Defineşti particulele fundamentale ale atomului;
- Defineşti izotopii;
- Defineşti elementul chimic;
- Enunți legea conservării masei si a echivalenților chimici;
- Clasifici substanțele pe baza compoziției chimice;
- Scrii corect formulele si ecuațiile chimice;
- Denumeşti substanțele chimice, dacă se cunoaşte formula chimică;
- Efectuezi calcule stoechiometrice.

Cuprins

1.1. Structura atomului 7
1.2. Fenomene chimice. Legile chimiei 11
1.3. Să ne reamintim 13
1.4. Rezumat 13
1.5. Autoevaluare 13
1.6. Exerciții şi probleme 14

1.1. STRUCTURA ATOMULUI

Chimia este ştiința care studiază compoziția şi structura substanțelor, proprietățile substanțelor (proprietăți care sunt determinate de compoziție şi structură) precum şi posibilitățile de transformare a substanțelor.

Substanțele sunt porțiuni omogene de materie şi sunt constituite din atomi şi din molecule.

Atomul este unitatea structurală, neutră din punct de vedere electric, indivizibilă prin metode chimice, caracterizată de o anumită structură şi de un set de proprietăți bine determinate. Atomul este constituit dintr-un nucleu (în care se găsesc protoni şi neutroni) cu sarcină electrică pozitivă şi un înveliş de electroni.

Protonii (${}^{+1}_{1}\mathrm{p}$) sunt particule materiale cu masa 1u.a.m. şi sarcina +1.

O unitate atomică de masă (u.a.m.) reprezintă a douăsprezecea parte din masa izotopului ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ ${}_{12}\mathrm{C}$ al carbonului.

Neutronii (${}^{0}_{1}\mathrm{n}$) sunt particule materiale cu masa de 1 u.a.m. şi sarcină nulă.

Electronii (e^-) sunt particule materiale cu masa relativă foarte mică (1/1840 u.a.m.) şi cu sarcină negativă, –1.

Numărul de protoni din nucleul unui atom se notează cu Z şi se *numeşte* ***număr atomic***.

Totalitatea atomilor cu acelaşi număr atomic Z constituie un ***element chimic***. Până în prezent au fost identificate 111 elemente. Elementele chimice sunt aranjate pe baza proprietăților lor în sistemul periodic al elementelor. Acesta este format din coloane verticale numite grupe şi linii orizontale numite perioade (Anexa 1).

Orice element chimic are o denumire a cărei scriere prescurtată se numeşte simbol: natriu (sodiu), Na; sulf, S; oxigen, O; cupru, Cu; azot (nitrogen) N etc.

Orice atom este caracterizat şi printr-o masă. Masa absolută a atomilor este foarte mică (de ordinul 10^{-24} g). În mod curent masa se exprimă ca ***masă atomică relativă***, în u.a.m. Aceasta se notează cu A şi se mai numeşte număr de masă. Masele atomice sunt tabelate şi se găsesc înscrise şi în sistemul periodic al elementelor în care simbolizarea curentă a unui element E este ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}$ dar şi ${}^{Z}_{A}\mathrm{E}$.

Atomul gram sau molul de atomi reprezintă cantitatea dintr-un anumit element, numeric egală cu masa atomică şi exprimată în grame.

Speciile atomice care au acelaşi număr atomic (acelaşi număr de protoni în nucleu şi acelaşi număr de electroni în învelişul electronic) dar au masa atomică diferită se numesc ***izotopi***. Izotopii au proprietăți fizice şi chimice foarte apropiate sau identice.

Învelişul de electroni are structura stratificată. Electronii alcătuiesc zone de electricitate negativă, cu anumite forme, energii şi orientări numite *orbitali*. Ocuparea orbitalilor cu electroni se face în ordinea crescătoare a energiei acestora adică de la nucleu către exteriorul atomului.

Prin interacțiunile dintre atomi rezultă substanțe anorganice şi substanțe organice.

Capacitatea atomilor de a reacționa se caracterizează prin **valență**.

Molecula este o particulă materială neutră din punct de vedere electric, care se poate divide prin metode chimice şi care păstrează proprietățile substanțelor din care face parte. Moleculele sunt formate din atomi.

Substanțele ale căror molecule sunt formate din atomi identici se numesc ***substanțe simple*** (O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, S_8, P_4, metalele ş.a.) iar substanțele ale căror molecule sunt formate din atomi diferiți se numesc ***substanțe compuse*** (H_2O, SO_2, H_2SO_4, CH_4, CH_3COOH ş.a.).

Prescurtat, o moleculă este descrisă prin ***formula chimică***. Formula chimică descrie o moleculă din punct de vedere calitativ (cuprinzând simbolurile chimice ale speciilor atomice care o alcătuiesc) şi cantitativ (prin indici care arată numărul de atomi de acelaşi fel din moleculă).

Orice moleculă se caracterizează prin ***masa moleculară*** şi prin mărimi structurale (lungimi de legături, unghiuri de legătură). Masa moleculară se exprimă în u.a.m. şi se calculează prin însumarea masei tuturor atomilor componenți.

Cantitatea dintr-o substanță exprimată în grame, numeric egală cu masa moleculară se numeşte ***mol (moleculă gram, masă molară)*** şi se notează cu μ. Numărul de moli, ν, se calculează împărțind masa de substanță (exprimată în grame) la masa molară, μ:

$$\nu = \frac{m}{\mu}.$$

Volumul ocupat de un mol din oricare substanță gazoasă, în condiții normale de presiune şi de temperatură, se numeşte ***volum molar*** şi este egal cu 22,4 litri.

Substanțele anorganice se pot clasifica în patru categorii: oxizi, hidroxizi (baze), acizi şi săruri.

Oxizii sunt compuşii oxigenului cu metalele sau cu nemetalele. Formula generală a unui oxid este $E_2^nO_n$ unde n este valența elementului generator de oxid. Denumirea oxizilor se poate face în diverse moduri.

Exemple

a) dacă elementul generator de oxid are o singură formă de valență oxizii se denumesc: oxid de "numele elementului":

K_2O – oxid de potasiu, MgO – oxid de magneziu;

b) dacă elementul prezintă valență variabilă, după numele său se precizează şi valența sa:

Cu_2O – oxid de cupru (I), CuO – oxid de cupru (II).

Pentru denumirea peroxizilor şi a superoxizilor se utilizează cuvântul peroxid respectiv superoxid în loc de oxid:

BaO_2, *peroxid de bariu*
Na_2O_2, *peroxid de natriu*
K_2O_4, *superoxid de potasiu*.

Hidroxizii sunt compuşi care conțin în moleculă un singur atom de metal şi un număr de grupări hidroxid, HO^-, egal cu valența metalului. Formula generală a unui hidroxid este $M^n(OH)_n$ în care M este un metal cu valența n. Denumirea hidroxizilor este diferită în funcție de compoziția lor.

Exemple

a) hidroxid de "numele metalului", dacă metalul are o singură formă de valență:

NaOH – hidroxid de sodiu, $Ca(OH)_2$ – hidroxid de calciu, $Al(OH)_3$ – hidroxid de aluminiu;

b) la numele metalului se adaugă valența sa, dacă metalul prezintă valență variabilă:

$Fe(OH)_2$ – hidroxid de fier (II), $Fe(OH)_3$ – hidroxid de fier (III).

***Notă*:** excepție de la definiția hidroxizilor face NH_4OH – hidroxidul de amoniu, întrucât NH_4^+ nu este un ion metalic dar se comportă în reacțiile chimice similar cu ionii metalelor alcaline.

Acizii sunt substanțe care conțin în moleculă atomi de hidrogen şi un radical acid. Atomii de hidrogen se pot înlocui cu atomii de metale şi se obțin *săruri*. Orice acid anorganic se scrie începând cu atomul de hidrogen.

Radicalul acid este restul care se obține prin îndepărtarea totală sau parțială a atomilor de hidrogen din molecula unui acid. Valența radicalului acid este egală cu numărul de atomi de hidrogen îndepărtați.

Acizii în molecula cărora nu există atomi de oxigen se numesc *hidracizi* **(HE)** iar cei care conțin atomi de oxigen se numesc *oxoacizi* (H_nEO_m).

Sărurile sunt substanțe compuse din atomi de metal (cationi) şi radicali acizi sau substanțe obținute prin înlocuirea atomilor de hidrogen din molecula unui acid cu atomi de metal (inclusiv cationi NH_4^+).

Formula moleculară generală, a unei sări este $M_n^mR_m^n$, în care m este valența metalului şi n este valența radicalului acid.

Denumirea acizilor şi a sărurilor este determinată de compoziția lor, Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. *Denumirea generală a acizilor şi a sărurilor*

Acid		Radical acid (valentă)	Sare
Hidracid	**Acid "E"-*hidric***		**"E"-*ură* de "numele metalului**
	HF acid fluor*hidric*	F^- – flor*ură* (I)	KF – flor*ură* de potasiu
	HCl acid clor*hidric*	Cl^- – clor*ură* (I)	NaCl – clor*ură* de natriu
			$FeCl_2$ – clor*ură* de fier (II)
			$FeCl_3$ – clor*ură* de fier (III)
	HBr acid brom*hidric*	Br^- – brom*ură* (I)	$CaBr_2$ – brom*ură* de calciu
	HI acid iod*hidric*	I^- – iod*ură* (I)	AlI_3 – iod*ură* de aluminiu
	H_2S acid sulf*hidric*	S^{2-} – sulf*ură* (II)	PbS – sulf*ură* de plumb
Oxoacid H_nEO_m	**Acid "E"-*os* dacă E are valenţă inferioară; Acid "E"-ic dacă E are valenţă superioară**		**"E"-*it* de "numele metalului" "E"-*at* de "numele metalului"**
	HNO_2 – acid azot*os*	NO_2^- – azot*it* (I)	$LiNO_2$ – azot*it* de litiu
	HNO_3 – acid azot*ic*	NO_3^- – azot*at* (I)	KNO_2 – azot*at* de potasiu
	H_2CO_3– acid carbon*ic*	HCO_3^- –carbon*at* acid, bicarbonat (I)	$MgHCO_3$ – carbon*at* acid de magneziu
	H_2SO_3 – acid sulfur*os*	CO_3^{2-} – carbon*at* (II)	$CaCO_3$ – carbon*at* de calciu
		HSO_3^- –sulf*it* acid (I)	$NaHSO_3$– sulf*it* acid de natriu
		SO_3^{2-} – sulf*it* (II)	$FeSO_3$ – sulf*it* de fier (II)
			$Fe_2(SO_3)_3$ –sulf*it* de fier (III)
	H_2SO_4 – acid sulfur*ic*	HSO_4^- – sulf*at* acid (I)	$Al(HSO_4)_3$– sulf*at* acid de aluminiu
		SO_4^{2-} – sulf*at* (II)	Na_2SO_4 – sulf*at* de natriu
	H_3PO_3 – acid fosfor*os*	$H_2PO_3^-$ – fosf*it* diacid (I)	$Zn(H_2PO_3)_2$ – fosf*it* diacid de zinc
		HPO_3^{2-} – fosfit monoacid (II)	$CaHPO_3$ – fosf*it* monoacid de calciu
		PO_3^{3-} – fosf*it* (III)	K_3PO_3 – fosf*it* de potasiu
	H_3PO_4 – acid fosfor*ic*	$H_2PO_4^-$ – fosf*at* diacid (I)	$Al(H_2PO_4)_3$ – fosf*at* diacid de aluminiu
		HPO_4^{2-} – fosf*at* monoacid (II)	$MgHPO_4$ – fosf*at* monoacid de magneziu
		PO_4^{3-} – fosf*at* (III)	$Be_3(PO_4)_2$ – fosf*at* de beriliu
	HClO –acid *hipo*clor*os*	ClO^- – *hipo*clor*it* (I)	NaClO – *hipo*clor*it* de sodiu
	$HClO_2$ – acid clor*os*	ClO_2^- – clor*it* (I)	$Mg(ClO_2)_2$ – clor*it* de magneziu
	$HClO_3$ – acid clor*ic*	ClO_3^- – clor*at* (I)	$KClO_3$ – clor*at* de potasiu
	$HClO_4$ – acid *per*clor*ic*	ClO_4^- – *per*clor*at* (I)	$Al(ClO_4)_3$ – *per*clor*at* de aluminiu

Relaţiile dintre diferitele clase de substanţele anorganice sunt prezentate în Anexa 2.

1.2. FENOMENE CHIMICE. LEGILE CHIMIEI

Toate transformările din natură se numesc fenomene. Fenomenele în care se schimbă natura substanței se numesc fenomene chimice sau reacții chimice. Fenomenele chimice se simbolizează prin ecuații chimice. Membrul stâng al ecuației indică substanțele care reacționează, *reactanții,* iar membrul drept indică substanțele rezultate în reacție, adică *produşii de reacție*.

LEGILE CHIMIEI

În desfăşurarea lor, fenomenele chimice respectă legile chimiei, dintre care amintim:

1. **Legea conservării masei** (M.V. Lomonosov, 1748 şi A.L. Lavoisier, 1772) exprimă relația dintre masele substanțelor care reacționează şi care rezultă dintr-o reacție şi se poate enunța astfel: *"Suma maselor substanțelor care reacționează este egală cu suma maselor substanțelor care rezultă într-o reacție"* sau *"numărul şi tipul atomilor care reacționează este egal cu numărul şi tipul atomilor care rezultă într-o reacție chimică"* (numărul şi tipul atomilor se conservă pe parcursul unei reacții):

Exemplu

$2\ NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\ H_2O$ $\qquad M_{NaOH} = 40;$ $\qquad 1\ mol = 40\ g$

$m_{NaOH} + m_{H2SO4} = m_{Na2SO4} + m_{H2O}$ $\qquad M_{H2SO4} = 98;$ $\qquad 1\ mol = 98\ g$

$2\ x\ 40 + 98 = 142 + 2\ x\ 18$

Legea se aplică în calcule chimice şi la stabilirea coeficienților ecuațiilor chimice.

2. **Legea echivalenților chimici** (Legea lui Richter, 1871).

Echivalentul chimic, E, este un număr care arată raportul de combinare sau raportul de substituire a unui element sau a unei substanțe cu un gram de hidrogen sau cu opt grame de oxigen. Cantitatea dintr-o substanță, numeric egală cu echivalentul chimic şi exprimată în grame se numeşte *echivalent gram*:

$E_O = 8;$ $\qquad E_H = 1.$

Exemplu

Calculul echivalenților chimici

a) Echivalentul unui element:

$$E_{element} = \frac{A_{element}}{valenta} \qquad E_{Al}\ \frac{27}{3} = 9\,.$$

b) Echivalentul unui oxid metalic:

$$E_{oxid\ metalic} = \frac{M_{oxid}}{nr.atomi\ \ metal\ \ x\ \ valenta\ \ metalului}$$

$$E_{CaO} = \frac{40+16}{1x2} = 28 \qquad E_{Al_2O_3} = \frac{2x27+3x16}{2x3} = 17$$

c) Echivalentul unui hidroxid:

$$E_{hidroxid} = \frac{M_{hidroxid}}{nr.\ grupări\ HO^-}$$

$$E_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40 \qquad E_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2} = 37$$

d) Echivalentul unui acid:

$$E_{acid} = \frac{M_{acid}}{nr.\ H^+\ înlocuiți\ cu\ un\ metal}$$

H_2SO_4 → $NaHSO_4$ $\quad E_{H_2SO_4} = \frac{98}{1} = 98$

H_2SO_4 → Na_2SO_4 $\quad E_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49$

e) Echivalentul unei sări:

$$E_{sare} = \frac{M_{sare}}{nr.\ atomi\ metal\ x\ valența\ metalului}$$

$$E_{NaCl} = \frac{58,5}{1x1} = 58,5 \qquad E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{2x3} = 57$$

f) Echivalentul unei substanțe sau al unui element care participă la reacții redox:

$$E_{redox} = \frac{M_{substanță}}{nr.\ de\ electroni\ schimbați\ de\ un\ mol\ de\ substanță}$$

$2\ Fe + 3\ Cl_2 = 2\ FeCl_3$ $\qquad$ $16\ HCl + 2\ KMn^{VII+}O_4 = 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{II+}Cl_2 + 2\ KCl + 8\ H_2O$

$E_{Fe} = \frac{56}{3}$ $\qquad$ $E_{Mn} = \frac{55}{5}$ $\qquad$ $E_{KMnO_4} = \frac{158}{5}$

Enunțul legii echivalenților chimici este *"Masele substanțelor care reacționează sunt direct proporționale cu echivalenții lor"*:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}.$$

Exemplu

$$2\ NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

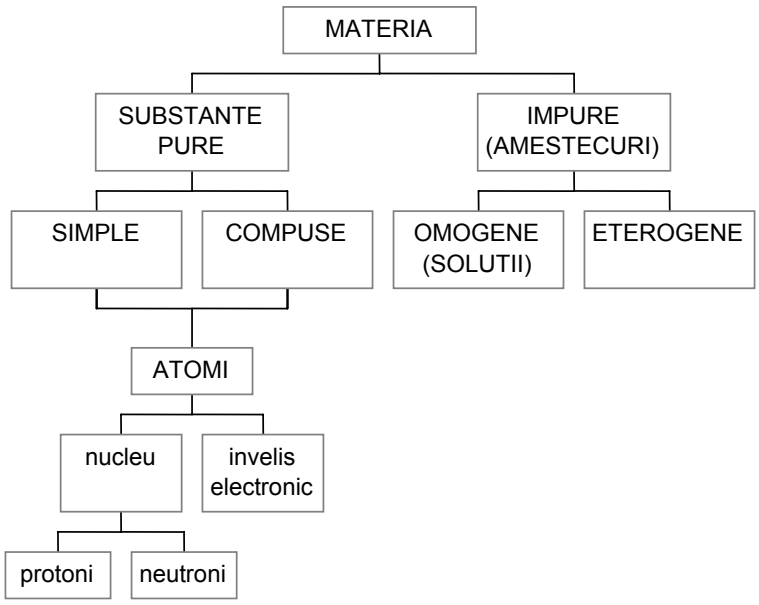
adică

$$\frac{m_{Na_2SO_4}}{m_{H_2SO_4}} = \frac{E_{Na_2SO_4}}{E_{H_2SO_4}} \quad \text{sau} \quad \frac{2x40}{98} = \frac{40}{49}.$$

1.3. SĂ NE REAMINTIM

- Atomul este o particulă materială, neutră din punct de vedere electric.
- Atomul este alcătuit dintr-un nucleu (format din protoni şi din neutroni) şi un înveliş electronic.
- Protonii sunt particule materiale cu sarcina 1+ şi masă relativă 1. Numărul de protoni dintr-un nucleu atomic se notează cu Z şi se numeşte număr atomic.
- Neutronii sunt particule materiale cu sarcină neutră şi masă relativă 1.
- Electronii sunt particule cu sarcină 1- şi cu masă f.f.f. mică. Un electron se simbolizează e^-.
- Masa atomică A este egală cu suma maselor protonilor şi a neutronilor din nucleul atomic al atomului.
- Totalitatea atomilor cu acelaşi Z formează un element chimic. Fiecărui element îi corespunde un simbol chimic.
- Orice moleculă se poate reprezenta printr-o formulă chimică. Formula chimică arată compoziția calitativă (prin felul atomilor) şi cantitativă (prin numărul de atomi) dintr-o moleculă. Numărul de atomi identici, în formula chimică, se simbolizează prin numere arabe (indici).
- Masa moleculară M se calculează prin însumarea maselor atomilor componenți.
- Molul (molecula gram) μ reprezintă cantitatea dintr-o substanță numeric egală cu masa moleculară şi exprimată în grame.
- Pentru transformarea gramelor m în moli υ se utilizează relația $\upsilon = m/M$.
- Substanțele reacționează şi rezultă în cantități direct proporționale cu echivalenții lor chimici.
- Echivalenții chimici E se calculează raportând masa moleculară M la un număr care are semnificație bine determinată pentru fiecare clasă de substanțe. $E_H = 1$, $E_O = 8$.

1.4. REZUMAT



1.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să definești atomul, particulele fundamentale ale atomului, izotopii, elementul chimic.

- ❑ Să clasifici substanţele pe baza compoziţiei chimice.
- ❑ Să denumeşti substanţele pe baza compoziţiei chimice.
- ❑ Să scrii formule chimice.
- ❑ Să rezolvi ecuaţii chimice.
- ❑ Să efectuezi calcule stoechiometrice folosind legea conservării masei şi legea echivalenţilor chimici.

- Pentru îmbunătăţirea performanţelor recitește cu atenție conținutul cap. I şi rezolvă aplicaţiile următoare:
  - ❑ Să rezolvi problema 2 de la sfârşitul unităţii de învăţare.
  - ❑ Să rezolvi problema 11 de la sfârşitul unităţii de învăţare.

1.6. EXERCIŢII ŞI PROBLEME

1. Denumiţi compuşii cu formulele: Al_2O_3, P_2O_5, Mn_2O_7, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, H_2S, H_3PO_3, H_3PO_4, Al_2S_3, $Ca_3(PO_3)_2$, $MgCl_2$.

2. Să se transforme în moli următoarele cantităţi de substanţă:
   259 g $Ca(OH)_2$; 11,76 g H_2SO_4; 270,9 g HNO_3; 1,68 g KOH.
   R: 3,5 moli; 0,12 moli; 4,3 moli; 0,03 moli

3. Să se transforme în grame: 0,5 moli H_2SO_4; 2,5 moli NaOH; 1,5 moli $Ca(OH)_2$; 3 moli HNO_3; 2 moli Na_2CO_3; 10 moli CaO.
   R: 49 g; 100 g; 111 g; 189 g; 212 g; 560 g

4. Să se transforme în echivalenţi gram: 4,9 g H_2SO_4; 44,4 g $Ca(OH)_2$; 2 moli HNO_3; 54,75 g HCl.
   R: 0,1 Eg; 1,2 Eg; 2 Eg; 1,5 Eg
5. Să se transforme în grame: 5,6 L O_2; 2,4 Eg $Ca(OH)_2$; 0,1 moli H_2SO_4; 2,5 moli de NaOH.
   R: 8 g; 88,8 Eg; 9,8 g; 100 g

6. Exemplificaţi legea conservării masei pentru fenomenele:
   $CuO + HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$; $FeSO_4 + NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$;
   $H_2SO_4 + Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$.

7. Exemplificaţi legea echivalenţilor chimici pentru fenomenele:
   $CuSO_4 + NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$; $Fe_2O_3 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$.

8. Aplicând legea echivalenţilor chimici calculaţi cantitatea echivalentă de CaO pentru: 29,16 g $Ca(HCO_3)_2$; 5,55 g $CaCl_2$; 4,10 g $Ca(NO_3)_2$; 7,5 g $CaCO_3$.
   R: 10,08 g; 2,8 g; 1,4 g; 4,2 g

9. Ce cantitate de sare se obţine la tratarea a 6,4 g Cu cu H_2SO_4? Dar la tratarea a 8 g de CuO cu HCl?
   R: 16,2 g; 16,2 g

10. Ce cantitate de metal va înlocui dintr-un acid 56 L de hidrogen (c.n.) dacă echivalentul metalului este 28?
    R: 140 g

11. Dacă 2,8 g dintr-un metal trivalent reacţionează cu oxigenul şi formează 4 g de oxid, calculează masa atomică a metalului.
    R: 55,99

12. În ce cantitate (grame şi moli) de acid sulfuric sunt cuprinse 128 g de sulf?
R: 392 g; 4 moli

13. La arderea a 20 g de aluminiu se obțin 37,76 g de oxid de aluminiu. Calculați E_{Al}.
R: 9

14. Ce cantitate de var stins, $Ca(OH)_2$, se poate obține din 98 g de var nestins, CaO:
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$
R: 129,5 g

15. Un echivalent gram de H_2SO_4 reacționează cu un echivalent gram de $Ca(OH)_2$. Câte grame de $Ca(OH)_2$ reacționează cu 220,5 g H_2SO_4.
R: 166,5 g

16. Ce cantitate de azotat de argint se poate obține din 23,2 g oxid de argint, Ag_2O, în reacția cu acidul azotic, HNO_3?
R: 34 g

Unitatea de învățare nr. 2
APA

Introducere

Apa este una dintre substanțele cu largi utilizări în toate domeniile vieții şi activității socio-economice. Numeroasele sale aplicații derivă din proprietăți, proprietăți determinate de structura moleculei şi de interacțiile dintre molecule.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- identifici proprietățile fizice ale apei pe baza structurii moleculei de apă;
- explici întrebuințările apei pe baza proprietăților fizico-chimice;
- defineşti indicatorii de calitate ai apei;
- identifici condițiile şi factorii ploilor acide.

Cuprins

2.1. Stare naturală 17
2.2. Proprietăți fizice 17
2.3. Proprietăți chimice 18
2.4. Să ne reamintim 20
2.5. Rezumat 20
2.6. Autoevaluare 20
2.7. Exerciții şi probleme 20

Apa este o substanță compusă cu formula moleculară H_2O.

Molecula apei este formată din doi atomi de hidrogen şi un atom de oxigen. Conținutul procentual de hidrogen respectiv de oxigen din apă este:

$$\frac{18g\ H_2O}{100g\ H_2O} = \frac{2g\ \text{hidrogen}}{a} = \frac{16g\ \text{oxigen}}{b}, \quad a = 11,11\%\ H \quad \text{şi} \quad b = 88,89\%\ O.$$

Între atomul de oxigen şi fiecare atom de hidrogen se stabileşte câte o legătură covalentă polară iar unghiul dintre acestea este de $104,5^o$.

2.1. STARE NATURALĂ

Apa se găseşte în natură în stare lichidă cât şi în stare solidă şi gazoasă. Din suprafaţa totală de $5,1 \cdot 10^8$ km^2 a globului pământesc, 71% respectiv $3,62 \cdot 10^8$ km^2 este acoperită de mări şi oceane. Suprafaţa uscatului acoperită de gheţari reprezintă 10,67% din totalul uscatului, adică $1,58 \cdot 10^7$ km^2. Dacă toţi gheţarii s-ar topi, nivelul oceanelor ar creşte cu cca. 80 m.

Apa naturală nu este pură. În ea sunt dizolvate o serie de substanţe care provin din straturile permeabile (humus, nisip) străbătute de apă sau sunt dizolvate gazele existente în aer: dioxid de carbon, oxigen, poluanţi gazoşi. Cel mai scăzut conţinut în substanţe dizolvate îl are apa izvoarelor de munte. În apa naturală se mai găsesc şi diferite impurităţi mecanice (suspensii).

2.2. PROPRIETĂŢI FIZICE

La temperatura obişnuită apa curată este un lichid fără gust (insipid) şi fără miros (inodor), incolor în strat subţire şi colorat în verde-albăstrui în strat gros.

Unele proprietăţi ale apei servesc pentru definirea unităţilor de măsură a unor mărimi fizice (mai ales în sistemul de unităţi tolerate, CGS).

Temperatura de fierbere şi temperatura de topire a apei la presiunea de 1 atmosferă definesc unitatea de temperatură în scara Celsius. Viscozitatea apei este la 20 ^{o}C de 1 cP.

Unitatea de măsură pentru căldură, caloria, este egală cu căldura specifică a apei la 15°C. Pentru încălzirea apei se consumă o cantitate mare de căldură care este cedată la răcirea sa. Pe această proprietate se bazează utilizarea ei ca agent termic. Apa are datorită acestei proprietăţi şi un rol important în regularizarea climei: suprafeţele uscate vecine cu întinderile mari de apă sunt "încălzite" iarna de curenţii calzi care vin dinspre apă şi "răcite" vara de "briză" – curenţii mai reci.

Unitatea de masă, kilogramul, este egal cu masa unui dm^3 de apă pură la 4 ^{o}C.

Densitatea apei se modifică cu creşterea temperaturii, între 0 ^{o}C şi 4 ^{o}C creşte cu creşterea temperaturii, apoi scade astfel încât densitatea maximă a apei este, la 4 ^{o}C, de 1 g/cm^3. Apa îşi măreşte volumul la solidificare, gheaţa are densitate mai mică decât densitatea apei la 0 ^{o}C. Aceste proprietăţi au o importanţă deosebită în natură. Când timpul se răceşte, apele lacurilor, râurilor etc. se răcesc la suprafaţă până la 4 ^{o}C. Cum apa la această temperatură are densitatea maximă se lasă la fund iar la suprafaţă ajunge apă cu temperatură mai mare. După ce toată masa de apă a ajuns la 4 ^{o}C stratul de la suprafaţă se răceşte şi la 0 ^{o}C îngheaţă. Gheaţa fiind mai uşoară decât apa lichidă rămâne la suprafaţă. Stratul de apă de pe fundul lacului sau râului va rămâne lichid şi la o temperatură în jur de 4 ^{o}C, permiţând existenţa vieţii subacvatice.

În reţeaua cristalină a gheţii fiecare moleculă de apă este înconjurată tetraedric de alte patru molecule, Fig. 2.1. Fiecare atom de hidrogen al moleculei centrale stabileşte o legătură de hidrogen cu câte o pereche de electroni neparticipanţi ai atomilor de oxigen ai altor două molecule de apă şi fiecare pereche de electroni neparticipanţi ai oxigenului din aceste molecule stabileşte câte o legătură de hidrogen cu atomii de hidrogen din alte două molecule de apă. Multiplicând la infinit această structură se obţine o reţea hexagonală afânată, imprimând apei solide o densitate mai mică decât a apei lichide.

Când gheaţa se topeşte se desfac, brusc aproximativ 15% din legăturile din cristalele de gheaţă, la 40 ^{o}C sunt desfăcute circa jumătate din aceste legături iar în stare de vapori asociaţiile se desfac în întregime.

Moleculele apei sunt polare, cu momentul de dipol μ = 1,84 Debye, motiv pentru care apa se utilizează ca solvent al electroliţilor. Constanta dielectrică a apei este de 78,5 la 298 K fapt ce îi conferă un caracter de bun solvent chiar şi pentru anumite combinaţii organice mic moleculare polare.

În Fig. 2.2 este prezentată diagrama de faze a apei.

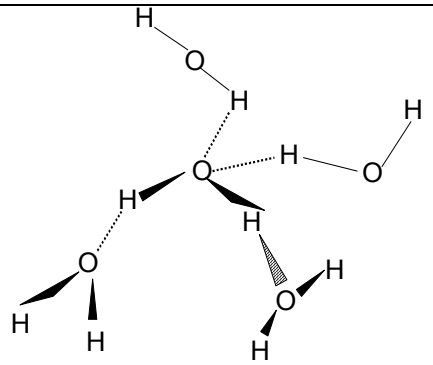


Fig. 2.1. *O moleculă de apă din cristalul de gheață unită prin legături de hidrogen cu alte patru molecule dispuse tetraedric în jurul ei*

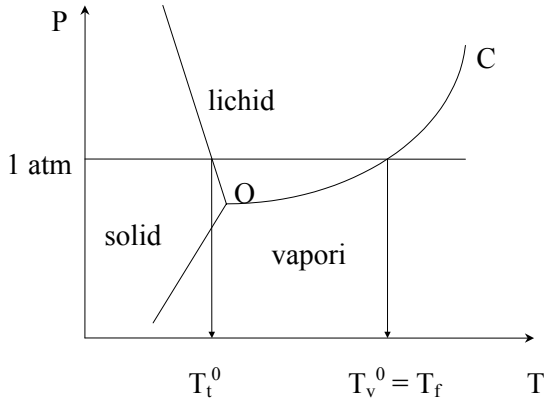


Fig. 2.2. *Diagrama de faze a apei*
O: punct triplu; C: punct critic

Pe diagramă se pot identifica:

- punctul triplu, O, în care coexistă cele trei stări de agregare: solidă (gheață), lichidă şi vapori;
- punctul critic, C, peste care vaporii de apă nu mai pot fi condensați şi se transformă în gaze;
- temperatura normală de topire T_t^0 şi temperatura normală de vaporizare, numită şi temperatură de fierbere, T^0_v, determinate prin intersectarea izobarei de 1 atm. cu diagrama de faze.

2.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Apa poate reacționa cu o serie de substanțe simple sau compuse, în reacții fără modificarea stării de oxidare (cu oxizi acizi, cu oxizi bazici, în reacțiile de hidroliză etc.) sau în reacții cu modificarea stării de oxidare (cu metale, cu nemetale etc.).

A. Reacții fără modificarea stării de oxidare:

a) H_2O + oxizi acizi (oxizi nemetalici) $\rightarrow$ acizi

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3$$

Prin reacția apei cu o serie de poluanți din aer (SO_2, SO_3, oxizi de azot) se formează acizi, apa ajungând pe suprafața pământului "încărcată" cu acizii respectivi sub formă de "ploaie acidă".

b) H_2O + oxizi bazici (oxizi ai metalelor alcaline şi alcalino-pământoase) $\rightarrow$ hidroxizi

$$H_2O + Na_2O = 2\ NaOH \qquad H_2O + CaO = Ca(OH)_2 \text{ stingerea varului}$$

c) Reacții de hidroliză: reacția apei cu sărurile provenite de la acizi tari şi baze slabe, acizi slabi şi baze tari, acizi slabi şi baze slabe:

$$3\ H_2O + AlCl_3 \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\ (H^+ + Cl^-),$$

soluția apoasă prezintă caracter acid

$$2\ H_2O + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2\ (Na^+ + HO^-) + H_2CO_3,$$

soluția apoasă prezintă caracter bazic

$$2\ H_2O + (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 2\ NH_4OH + H_2CO_3,$$

soluția apoasă prezintă caracter aproximativ neutru

Ca urmare a fenomenului de hidroliză soluțiile sărurilor care hidrolizează prezintă caracter acid sau caracter bazic.

Nu hidrolizează sărurile care provin prin neutralizarea unui acid tare cu o bază tare cum sunt NaCl, KI, $NaNO_3$, K_2SO_4 şi altele de acelaşi tip. La introducere în apă, aceste săruri se dizolvă transformându-se în ionii aferenți dar nu reacționează chimic cu ionii apei. Soluțiile acestor săruri sunt neutre:

$$NaCl + H_2O \xrightarrow{\text{dizolvare}} Na^+ + Cl^- + H_2O,$$

soluția apoasă prezintă caracter neutru

d) Alte tipuri de reacții cu substanțe anorganice:

$$2\ Ni + 2\ H_2O + O_2 = 2\ Ni(OH)_2$$

e) Reacții cu compuşi organici

Reacțiile apei cu unii compuşi organici, numite tot *reacții de hidroliză*, se desfăşoară lent la temperatura camerei de aceea compuşii organici sunt – în marea lor majoritate – dizolvați fizic sau "înglobați" în apă, ca particule coloidale, fără modificarea structurii lor chimice. Pentru ca reacțiile de hidroliză să aibă loc se impun condiții mai severe de reacție (temperatură, presiune) şi/sau catalizatori. Este şi cazul reacției de hidroliză a esterilor:

$$H_2O + \underset{\textbf{ester}}{R\text{-}CO\text{-}O\text{-}R_1} \rightleftharpoons \underset{\textbf{acid}}{R\text{-}COOH} + \underset{\textbf{alcool}}{R_1\text{-}OH}$$

Dacă se supun hidrolizei, în mediu bazic, esterii acizilor graşi cu glicerina numiți *grăsimi*, reacția are drept consecință obținerea sărurilor acizilor graşi cu diferiți atomi de metale, numite *săpunuri*.

B. Reacții cu modificarea stării de oxidare

Reacțiile cu modificarea stării de oxidare sunt reacțiile de oxidare (reacții cu cedare de electroni), respectiv reacțiile de reducere (reacții cu acceptare de electroni). Substanța care se oxidează manifestă carcater reducător. Substanța care se reduce manifestă caracter oxidant.

La temperaturi mari, apa se descompune în hidrogen şi în oxigen. Aceeaşi reacție poate avea loc la temperatura camerei prin electroliza apei slab acidulate sau alcalinizate:

$$H_2O \xrightarrow{t\ >2800^oC\ \text{sau prin electroliză}} H_2 + ½\ O_2$$

Apa poate participa la reacții de reducere sau de oxidare, schematic ilustrate mai jos:

$$H_2^{+}O^{II-}$$

$H^0 \leftarrow 1\ e^+ + H^+$
Reducere
H_2O are caracter oxidant

$O^{II-} - 2e^- \rightarrow O^0$
Oxidare
H_2O are caracter reducător

$$H_2O + C = CO + H_2$$
$$4\ H_2O_{(V)} + 3\ Fe_{\text{înroşit}} = Fe_3O_4 + 4\ H_2$$
$$H_2O + Fe = FeO + H_2$$
$$2\ H_2O + Fe = Fe(OH)_2 + H_2$$
$$2\ H_2O + 2\ Na = 2\ NaOH + H_2$$

$$H_2O + Cl_2 = O + 2\ HCl$$
$$H_2O + F_2 = O + 2\ HF$$

Oxigenul atomic, rezultat în reacția apei cu halogeni este deosebit de reactiv, şi poate distruge microorganismele din apă. Pe această proprietate se bazează tratarea biologică a apei potabile cu clor.

Acțiunea apei asupra metalelor are ca efect distrugerea acestora. Fenomenul poartă numele de coroziune.

Apa este un electrolit foarte slab. În apa pură şi în soluțiile apoase există echilibrul:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

2.4. SĂ NE REAMINTIM

- Molecula apei este formată din doi atomi de hidrogen şi un atom de oxigen între care se exercită legături covalente polare.
- Apa are căldură specifică mare 1 cal/gram* grad, motiv pentru care se utilizează ca agent termic.
- Apa este un bun dizolvant pentru compuşii ionici şi pentru cei covalenți polari.
- Apa poate participa la reacții fără modificarea stării de oxidare (cu oxizii nemetalelor, cu oxizii metalelor, în reacții de hidroliză ş.a.), precum şi la reacții cu modificarea stării de oxidare, prezentând caracter oxidant (se obține hidrogen) sau caracter reducător (se obține oxigen).

2.5. REZUMAT

Apa este o substanță compusă. Molecula apei este formată din doi atomi de hidrogen şi un atom de oxigen. Între atomi se stabilesc legături covalente polare prin care se explică proprietatea apei de a se comporta ca solvent, dar şi proprietățile (anomaliile) apei ca urmare a stabilirii legăturilor de hidrogen între moleculele de apă.

Cunoştințele din această unitate de învățare le veți utiliza în unitățile de învățare despre sistemele disperse, coroziune, surse chimice de curent electric etc.

2.6. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să calculezi compoziția procentuală (procente de masă) a moleculei de apă.
  - ❑ Să explici de ce apa îşi măreşte volumul la solidificare.
  - ❑ Să explici rolul de regulator termic al apei.
  - ❑ Să enumeri tipurile de reacții la care poate participa apa.
  - ❑ Să explici de ce varul nestins (oxidul de calciu) trebuie păstrat în absența apei.

2.7. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. În atmosfera din apropierea combinatelor metalurgice se găsesc oxizii: SO_2, SO_3, P_2O_5, CuO, PbO. Explicați prin ecuații de reacții care sunt acizii din componența ploilor acide căzute în aceste zone.
2. Cum explicați caracaterul „leşios” al soluției de sodă de rufe (Na_2CO_3)?
3. Oxidul de calciu, CaO, se mai numeşte şi „var nestins”, iar hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, „var stins”. Scrieți ecuația reacției de stingere a varului.

Unitatea de învățare nr. 3
APA. DURITATEA APEI

Introducere

Apa se utilizează în laboratoare, în industrie în diferite procese ca apă de reacție, apă de spălare, agent termic, în agricultură la irigații etc. Apa este şi un mediu biologic propice existenței vieții. În multe ramuri de activitate se utilizează apa pură care se obține prin distilare sau prin demineralizare.

În alte domenii (apa ca agent termic) se utilizează apa dedurizată.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- definești duritatea apei şi să detaliezi implicațiile durității asupra activităților din industrie şi a activităților casnice;
- identifici şi să detaliezi metodele de purificare a apei potabile;
- identifici şi să detaliezi tehnicile de dedurizare şi de demineralizare a apei;
- precizezi şi să ilustrezi posibilitățile de regenerare a materialelor folosite la dedurizarea şi la demineralizarea apei;
- efectuezi calcule pentru determinarea durității apei;
- propui posibilități de utilizare şi de regenerare a materialelor utilizate la dedurizare.

Cuprins

3.1. Duritatea apei 21
3.2. Purificarea apei 23
3.3. Să ne reamintim 24
3.4. Rezumat 25
3.5. Autoevaluare 25
3.6. Exerciții şi probleme 26

3.1. DURITATEA APEI

Proprietățile conferite apei de prezența ionilor de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+} poartă numele de *duritate.*

În funcție de natura anionilor care neutralizează ionii de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+} duritatea apei poate fi *temporară* şi *perma*nentă. Suma dintre duritatea temporară, D_t, şi duritatea permanentă, D_p, este numită *duritate totală*, D_T:

$$D_t + D_p = D_T$$

Pentru a exprima duritatea apei, conținutul de compuşi de calciu, de magneziu şi de fier divalent se echivalează în oxid de calciu sau în carbonat de calciu. Uzual, în funcție de țară, duritatea apei se exprimă în grade de duritate germane, franceze, engleze sau în milivali.

O apă are duritatea egală cu un grad german, 1°G, dacă conținutul de compuşi de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+} din 100 de mL de apă dură este echivalent cu 1 mg CaO.

Pentru exprimarea durității apei în grade franceze sau în grade engleze, conținutul de compuşi care imprimă duritate se echivalează în $CaCO_3$.

Dacă conținutul de compuşi de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+} din 100 de mL de apă dură este echivalent cu 2,8 mg CaO, apa are un milival de duritate.

Între diferitele moduri de exprimare a durității există relația:

$$1\ ^{o}G \equiv 0{,}357 \text{ milivali} \equiv 1{,}785\ ^{o}\text{franceze} \equiv 1{,}2522\ ^{o}\text{engleze}$$

În țara noastră duritatea apei se exprimă în grade germane.

În Tabelul 3.1 sunt prezentate câteva săruri care conferă duritate apei.

Tabelul 3.1. *Săruri care conferă apei duritate*

Tip de duritate	Anioni	Compuşi
Temporară, D_t	HCO_3^-	Numai $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $Fe(HCO_3)_2$
Permanentă, D_p	Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} şi alții	$CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$ $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$, $Ca\ SO_4$, $Mg\ SO_4$, $Fe\ SO_4$ ……

În funcție de valoarea durității lor totale, apele se clasifică în:

D_T: 0……4……8…...……12……18……30…....…… [°G]
Ape: *foarte moi* *moi* *slab dure* *mediu dure* *dure* *foarte dure*

Apa dură nu face spumă cu săpunul ci formează cu acesta precipitate, nu fierbe legumele şi prin şedere sau prin fierbere depune cruste de calcar pe pereții vaselor:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O$$

Dacă apa este utilizată ca agent termic, crustele depuse împiedică transmiterea căldurii, mărind consumul de combustibil necesar vaporizării. Un strat de "piatră de cazan" de 3 mm grosime, conduce la un consum de combustibil cu circa 20% mai mare. Prin formarea crustei, încălzirea şi dilatarea pereților cazanelor nu mai este uniformă, se pot produce supraîncălziri în anumite zone, care pot provoca fisuri sau chiar explozii ale acestora. Îndepărtarea mecanică a crustei dăunează cazanelor, operația fiind imposibilă pentru conducte. Pentru a evita aceste fenomene apa se purifică prin dedurizare şi/sau demineralizare.

Exemplu. S-au dizolvat 0,57 g $MgCl_2$ în 4 litri de apă. Ce tip de duritate prezintă apa? Care este valoarea durității?

Rezolvare:

a) Duritate permanentă (vezi Tabelul 3.1)

b) Folosind legea echivalenților chimici se calculează cu câte mg CaO, respectiv mg $CaCO_3$ sunt echivalente cele 0,57 g $MgCl_2$.

$$\frac{E_{MgCl_2}}{0{,}57\,MgCl_2} = \frac{E_{CaO}}{a} = \frac{E_{CaCO_3}}{b}$$

$$\frac{47{,}5\,g\,MgCl_2}{0{,}57\,MgCl_2} = \frac{28\,g\,CaO}{a} = \frac{50\,g\,CaCO_3}{b}$$

$M_{MgCl_2} = 95$; $E_{MgCl2} = 95/2 = 47{,}5$

$E_{CaO} = 28$; $E_{CaCO3} = 50$

a = 0,336 g CaO = 336 mg CaO

b = 0,600 g $CaCO_3$ = 600 mg $CaCO_3$.

c) Din definiția gradului de duritate, dacă:

$$\frac{în\ 4000\,mL\,apă}{100\,mL\,apă} = \frac{336\,mg\,CaO}{grade\,germane} = \frac{600\,mg\,CaCO_3}{grade\,franceze};$$ °germane = 8,4; °franceze = 15.

3.2. PURIFICAREA APEI

Purificarea apei se realizează prin diferite procedee în funcție de destinația ei finală.

Din *apa potabilă*, impuritățile mecanice se îndepărtează prin sedimentare, etapă în care se adaugă şi substanțe chimice cu proprietăți coagulante ca de exemplu $Al_2(SO_4)_3$ care prin hidroliză se transformă în $Al(OH)_3$, sub formă de gel care înglobează o parte din impurități:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Al(OH)_3 \downarrow + 3\ H_2SO_4$$

După sedimentare apa se filtrează prin straturi de nisip din ce în ce mai fin şi în final se sterilizează cu diferiți agenți oxidanți: ozon, hipoclorit de natriu, clor, radiații ultraviolete.

Necesarul de *apă în laboratoare* se obține prin distilarea apei potabile. Apă de înaltă puritate se poate obține prin distilare dublă (apă bidistilată), triplă etc.

Apa industrială, utilizată ca agent termic sau ca materie primă în sinteze, se purifică prin dedurizare şi prin demineralizare.

Dedurizarea este operația de îndepărtare a ionilor de Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{2+} din apa dură. Operația se realizează prin precipitarea acestor ioni sau prin reținerea lor pe schimbători de ioni.

Duritatea temporară se poate îndepărta prin:

a) fierberea apei dure:

$$Ca(HCO_3)_2 \cdot n\ H_2O \xrightarrow{t^oC} CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + (n+1)\ H_2O$$

b) tratarea apei dure cu lapte de var:

$$Ca(HCO_3)_2 \cdot n\ H_2O + Ca(OH)_2 = 2\ CaCO_3 \downarrow + (n+2)\ H_2O$$

c) tratarea apei dure cu hidroxid de natriu (sodă caustică):

$$Ca(HCO_3)_2 \cdot n\ H_2O + 2\ NaOH = CaCO_3 \downarrow + Na_2CO_3 + (n+2)\ H_2O$$

Duritatea totală se poate înlătura prin:

a) tratarea apei dure cu carbonat de natriu (sodă de rufe):

$$CaCl_2 \cdot n\ H_2O + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + (n\ H_2O + 2\ NaCl)$$

b) tratarea apei dure cu fosfat trisodic sau cu polimetafosfat de sodiu:

$$3\ CaCl_2 \cdot n\ H_2O + 2\ Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_3 \downarrow + (3n\ H_2O + 6\ NaCl)$$

$$m\ CaCl_2 \cdot n\ H_2O + 2\ (NaPO_3)_m = m\ Ca(PO_3)_2 \downarrow + (mn\ H_2O + 2m\ NaCl)$$

c) trecerea apei dure peste schimbători de ioni.

Schimbătorii de ioni sunt substanțe macromoleculare naturale (zeoliți), artificiale (permutiți) sau sintetice (răşini) care au proprietatea de a schimba ionii lor cu ionii din soluțiile cu care se află în contact şi în care nu se dizolvă.

Zeoliții se notează Z-Na, unde Z este un rest macromolecular; ei sunt silicați hidratați care conțin ioni de aluminiu şi ioni ai metalelor alcaline.

Permutiții, notați P-Na unde P este un rest macromolecular; ei sunt silicați dubli de aluminiu şi sodiu, obținuți prin topirea cuarțului cu caolin, cu carbonat de sodiu sau cu sulfură de sodiu şi cărbune.

Răşinile sintetice, conțin un rest organic, R, care este un produs reticulat de copolimerizare, de tip stiren-divinilbenzen. Pe acesta se află grefate grupe active acide (carboxil, -COOH, sulfonice, $-SO_3H$ sau fenolice -OH) sau bazice (amine, $-NH_2$, sau amine N-substituite).

Răşinile acide şi sărurile lor cu metale alcaline (uzual cu sodiu) au proprietatea de a schimba cationii pe care îi conțin, inclusiv H^+ cu cationi din soluțiile cu care vin în contact. Aceste răşini sunt cation-active şi se numesc *cationiți.* În reacțiile de schimb ele se simbolizează R-H respectiv R-Na.

Răşinile cu caracter bazic sunt anion-active, se numesc *anioniți* şi au proprietatea de a reține anionii din soluțiile cu care vin în contact. În reacțiile de schimb ionic se simbolizează R-OH sau R-Cl, $R-NH_2$, funcție de anionul ce poate fi schimbat (hidroxid, respectiv clorură). Răşinile de tip $R-NH_2$ au proprietatea de a reține anionii.

În România, răşinile schimbătoare de ioni se fabrică la VIROLITE Oraşul Victoria. Alte sortimente de răşini schimbătoare de ioni, fabricate în lume sunt de tip *Amberlite*, *Wolfatite, Dowex, Sephadex, Duolite* etc.

Pentru dedurizarea apei, schimbătorii de ioni sunt încărcați în coloane de dimensiuni corespunzătoare cu debitul de apă care se tratează. Schimbul ionic se realizează de obicei în două coloane – una de cationit, cealaltă de anionit – care funcționează în paralel cu alte două coloane în care se face regenerarea schimbătorilor uzați.

Dacă se consideră că duritatea este imprimată de prezența $CaCl_2$, schimbul ionic care determină dedurizarea apei poate fi reprezentat prin ecuațiile:

$$Z\text{-}Na + (CaCl_2 \cdot nH_2O) \rightarrow Z_2Ca + (n\ H_2O + 2\ NaCl)$$
$$P\text{-}Na + (CaCl_2 \cdot nH_2O) \rightarrow P_2Ca + (n\ H_2O + 2\ NaCl)$$

apă dedurizată

Reacțiile care au loc la trecerea peste un cationit sintetic conduc la obținerea de apă dedurizată, cu caracter acid:

$$2\ R\text{-}COOH_{(s)} + (CaCl_2 \cdot n\ H_2O)_{(l)} \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca_{(s)} + (n\ H_2O + 2\ HCl)_{(l)}$$
$$2\ R\text{-}COOH_{(s)} + (Na_2SO_4 \cdot n\ H_2O)_{(l)} \rightarrow 2\ RCOONa_{(s)} + (n\ H_2O + H_2SO_4)_{(l)}$$

Prin trecerea apei rezultate peste un anionit se obține apă în care nu se mai găsesc nici un fel de ioni străini, numită *apă demineraliazată*:

$$R\text{-}NH_{2(s)} + (n\ H_2O + HCl)_{(l)} \rightarrow R\text{-}NH_3]^+Cl^-_{(s)} + n\ H_2O_{(l)}$$

Dacă se utilizează răşini schimbătoare de ioni, apa dură este trecută întâi peste un cationit apoi peste un anionit, Fig. 3.1.

Pentru regenerarea schimbătorilor de ioni se folosesc soluții concentrate de clorură de sodiu (saramură), soluții concentrate de acizi (de obicei HCl 4n) respectiv soluții concentrate de hidroxid de sodiu sau soluții de concentrații medii de carbonat de sodiu:

$$P_2Ca + 2\ NaCl \rightarrow 2\ P\text{-}Na + CaCl_2$$
$$(R\text{-}COO)_2Ca + 2\ HCl \rightarrow 2\ R\text{-}COOH + CaCl_2$$
$$2\ [R\text{-}NH_3]^+Cl^- + Na_2CO_3 \rightarrow 2\ R\text{-}NH_2 + 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$$
$$[R\text{-}NH_3]^+Cl^- + NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

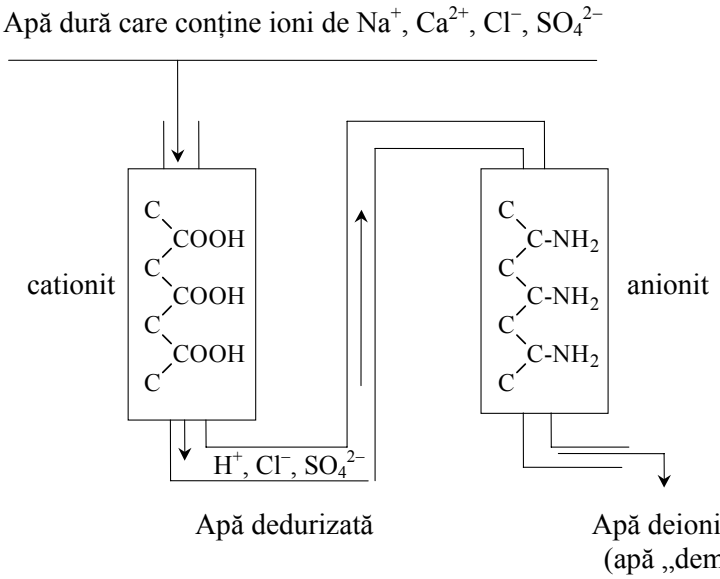


Fig. 3.1. *Schema procesului de demineralizare a apei cu schimbători de ioni*

3.3. SĂ NE REAMINTIM

- Duritatea apei este determinată de compușii calciului, magneziului și fierului, dizolvați în apă, adică ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} din apă.
- Duritatea temporară este determinată de carbonații acizi de calciu, de magneziu și de fier (II).
- Duritatea permanentă este determinată de ceilalți compuși solubili ai calciului, magneziului și fierului (fără carbonații acizi).
- Duritatea se exprimă în grade de duritate: germane, franceze, milivali.
- Dedurizarea este operația de îndepărtare a ionilor de Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{2+} din apă și se realizează prin diferite tehnici (precipitare sau reținere pe schimbători de ioni).
- Demineralizarea este operația de îndepărtare din apă a tuturor ionilor existenți în apă și se realizează prin trecerea apei peste un schimbător de ioni de forma RH, cationit, apoi peste un anionit $R\text{-}NH_2$.

3.4. REZUMAT

În apa naturală există o serie de substanțe dizolvate, a căror prezență prezintă dezavantaje în utilizarea ei. Unele dintre aceste substanțe se îndepărtează prin operația de distilare, altele prin dedurizare, iar altele prin demineralizare.

3.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să definești: duritatea apei, duritatea temporară, duritatea permanentă, gradul german de duritate, ploile acide.
  - ❑ Să definești dedurizarea și demineralizarea apei.
  - ❑ Să identifici tipul de duritate după natura compușilor dizolvați în apă.
  - ❑ Să caracterizezi apa după valoarea durității.
  - ❑ Să modelezi, prin ecuații chimice, procesele de dedurizare și demineralizare.

- ❑ Să reprezinți formulele substanțelor utilizate pentru dedurizarea apei.
- ❑ Să simbolizezi schimbătorii de ioni şi schimbul ionic.
- ❑ Să identifici avantajele şi dezavantajele procedeelor de dedurizare şi demineralizare.
- ❑ Să efectuezi calcule pentru determinarea durității apei.
- ❑ Să rezolvi problema 10 de la sfârşitul unității de învățare.

3.6. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

4. Ce este duritatea apei?

5. Dintre substanțele: NaCl, $CaCl_2$, KOH, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $NaHCO_3$, $Al_2(SO_4)_3$, care imprimă apei: a) duritate temporară; b) duritate permanentă; c) nu imprimă duritate?

6. Ce sunt: schimbătorii de ioni, apa dedurizată, apa demineralizată?

7. Comentați informația: o apă are duritatea totală de 10 ^oG şi duritatea temporară de 15 ^oG.

8. Dați exemple de trei consecințe practice apărute datorită faptului că volumul molar al apei solide este mai mare decât acela al apei lichide.

9. S-au titrat 200 mL de apă dură cu 5 mL soluție 0,04n de HCl. Determinați duritatea temporară a apei.

   R: 5,6 ^{o}germane

10. Duritatea temporară a unei ape este de 6 ^oG. Presupunând că duritatea temporară se datorează numai prezenței bicarbonatului de calciu, precizați ce cantitate de $Ca(HCO_3)_2$ se găseşte dizolvată în 200 L de apă dură.

    R: 34,71 g

11. Pentru îndepărtarea durității totale a unei ape, cu un randament de 90%, s-au tratat 100 L de apă dură cu 24,6 g Na_3PO_4. Ce duritate avea apa?

    R: 14 ^{o}germane

12. În 10 L apă dură se găsesc dizolvate: 1,665 g $CaCl_2$, 4,1 g $Ca(NO_3)_2$ şi 8,1 g $Ca(HCO_3)_2$. Care este duritatea temporară, permanentă şi totală a apei?

    R: 28 ^{o}germane; 22,4 ^{o}germane; 50,4 ^{o}germane

13. În 28 L de apă s-au dizolvat 2,375 g $MgCl_2$. Ce tip de duritate prezintă apa? Care este valoarea durității exprimată în grade germane?

    R: 5 ^{o}germane

Unitatea de învățare nr. 4
SISTEME DISPERSE. SOLUȚII MOLECULARE

Introducere

În multe cazuri, în practică, substanțele chimice se utilizează sub formă de soluții. Cel mai adesea aceste substanțe se dizolvă în apă şi se obțin soluții apoase. Proprietățile soluțiilor sunt determinate de natura dizolvantului, de natura substanțelor dizolvate, dar şi de cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de soluție, adică de concentrația soluției.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti şi să clasifici sistemele disperse;
- explici solubilitatea substanțelor;
- defineşti proprietățile soluțiilor;
- recunoşti comportamentul sistemelor disperse cunoscând compoziția acestora;
- exemplifici sistemele disperse utilizate în practică;
- defineşti concentrația şi modurile de exprimare a acesteia;
- aplici în practică cunoştințele de ebulioscopie şi de crioscopie;
- efectuezi calcule de crioscopie şi ebulioscopie.

Cuprins

4.1. Soluții moleculare 28
4.1.1. Exprimarea concentrațiilor soluțiilor 29
4.1.2. Proprietățile soluțiilor 32
4.1.3. Lichide antigel 34
4.1.4. Sisteme disperse, clasice, utilizate în tehnică 35
4.2. Să ne reamintim 35
4.3. Rezumat 36
4.4. Autoevaluare 36
4.5. Exerciții şi probleme 36

Sistemele disperse sunt sisteme formate dintr-un mediu de dispersie şi una sau mai multe faze dispersate. Sistemele disperse se pot clasifica în funcție de mai multe criterii ca de exemplu în funcție de natura mediului de dispersie şi de natura fazei dispersate, Tabelul 4.1, sau în funcție de mărimea particulelor dispersate, Tabelul 4.2.

Tabelul 4.1. *Clasificarea sistemelor disperse în funcție de starea de agregare a fazelor componente*

Mediu de dispersie	Faza dispersă	Exemple
Gaz	Gaz	Aerul (soluții gazoase)
	Lichid	Ceața (aerosol lichid, aeroemulsie)
	Solid	Fumul (aerosol, aerosuspensie)
Lichid	Gaz	Ape gazoase (spume umede)
	Lichid	Alcool + apă (soluții, sisteme miscibile); Ulei + apă (emulsii, sisteme nemiscibile)
	Solid	Aluviuni (dispersii)
Solid	Gaz	Hidruri interstițiale; aerul din roci (sisteme capilare)
	Lichid	Apa din roci, geluri (liogel)
	Solid	Aliaje, minereuri

Tabelul 4.2. *Clasificarea sistemelor disperse în funcție de mărimea particulelor fazei dispersate*

Mărime particulelor	Sistem dispers	Vizualizarea particulelor
$< 10^{-9}$ m	Sistem molecular (soluții)	Cu nici un aparat în mod direct
10^{-9} - 10^{-7} m	Sistem ultramicroeterogen (sistem coloidal)	Cu ultramicroscopul
10^{-7} - 10^{-5} m	Sistem microeterogen	Cu microscopul, lupa
$> 10^{-5}$ m	Sistem grosier	Cu ochiul liber

4.1. SOLUȚII MOLECULARE

Soluțiile moleculare sunt sisteme disperse în care mărimea particulelor fazei dispersate este mai mică decât 10 Å, ceea ce corespunde dimensiunilor majorității moleculelor.

Soluțiile sunt formate dintr-un mediu de dispersie (aflat de cele mai multe ori în cantitatea cea mai mare) numit *dizolvant* sau *solvent* şi una sau mai multe faze dispersate numită *dizolvat, substanță dizolvată* sau *solvat*. Dacă dizolvantul este apa, soluțiile se numesc *soluții apoase*.

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un anumit solvent se numeşte *solubilitate*. Solubilitatea substanțelor este influențată de natura lor, de temperatură, de presiune, de natura dizolvantului.

Dizolvarea este un fenomen fizico-chimic care constă în divizarea substanței dizolvate până la molecule sau ioni, împrăştierea acestora printre moleculele dizolvantului şi stabilirea unor legături între particulele substanței dizolvate şi moleculele dizolvantului prin fenomenul numit *solvatare*, respectiv *hidratare* dacă solventul este apa. Pentru desfacerea rețelelor cristaline şi pentru transformarea în ioni se consumă energie (E_1) pe când în procesul de solvatare se degajă energie (E_2). În funcție de relațiile dintre valorile acestor energii, fenomenul de dizolvare poate fi:

- exoterm ($E_1 < E_2$); dizolvarea este defavorizată de creşterea temperaturii (dizolvarea în apă a NaOH, H_2SO_4 ş.a.);
- endoterm ($E_1 > E_2$); dizolvarea este favorizată de creşterea temperaturii (dizolvarea în apă a NH_4Cl, NH_4NO_3, KNO_3 ş.a.);
- nuloterm ($E_1 = E_2$); dizolvarea nu este influențată de temperatură (dizolvarea NaCl, KF în apă).

Natura forțelor de solvatare este determinată de natura şi de polaritatea substanței dizolvate - care poate fi corelată cu tipul rețelei cristaline - precum şi de natura dizolvantului. Ca urmare a acestei proprietăți, compuşii ionici sau compuşii puternic polari se dizolvă în solvenți polari, prin stabilire de legături ion-dipol sau dipol-dipol cum se petrece la dizolvarea în apă a NaCl, KI, KNO_3. Substanțele nepolare sau slab polare, cu rețea cristalină moleculară, se dizolvă în solvenți nepolari. Între moleculele substanței dizolvate şi moleculele solventului se stabilesc forțe de atracție de tip van der Waals; este cazul dizolvării în benzen a naftalinei, a parafinei şi a altor hidrocarburi.

Substanțele cu rețea atomică cum sunt borul, siliciul, diamantul şi grafitul nu se dizolvă în nici un solvent pentru că nici unul nu poate desface legăturile chimice covalente care unesc atomii în rețea. Din acelaşi motiv nici polimerii reticulați (tridimensionali) nu se dizolvă.

Creşterea temperaturii defavorizează dizolvarea gazelor în apă. Solubilitatea gazelor (X_i) creşte proporțional cu creşterea presiunii gazului (P_I), factor de proporționalitate fiind o constantă, numită constanta lui Henry, K_H (*Legea lui Henry*):

$$P_i = K_H X_i$$

Legea lui Henry nu se aplică gazelor care reacționează cu solventul (dizolvarea SO_2, SO_3, CO_2 în apă).

O serie de substanțe se separă din soluțiile apoase cu un număr de molecule de apă, formând *cristalohidrați*: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ ş.a.

Unele substanțe anhidre, ca de exemplu $CaCl_2$, $Co(NO_3)_2$ lăsate în aer, absorb vaporii de apă din atmosferă trecând în cristalohidrații corespunzători: $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$. Substanțele care au această proprietate se numesc *substanțe higroscopice*. Alte substanțe, chiar şi cristalohidrații, absorb apă până se transformă în soluții manifestând proprietatea de *delicvescență*. Acestea sunt *substanțele delicvescente* (NaOH, $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$).

Cristalohidrații bogați în apă, ca de exemplu $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, lăsați în aer, cedează o parte din apa de cristalizare, transformându-se în pulberi. Fenomenul se numeşte *eflorescență* şi substanțele se numesc *eflorescente*.

Cantitatea de substanță dizolvată într-o cantitate de soluție sau într-o cantitate de dizolvant se numeşte *concentrația soluției.*

Cantitatea maximă de substanță, exprimată în grame, care se poate dizolva în 100 g de dizolvant, la o anumită presiune şi temperatură, se numeşte *coeficient de solubilitate.*

Soluțiile concentrate sunt soluțiile care conțin o cantitate mare de substanță dizolvată, apropiată de cea corespunzătoare coeficientului de solubilitate. O soluție obținută dintr-o cantitate de substanță egală cu coeficientul de solubilitate se numeşte *soluție saturată.* O soluție care s-a obținut dintr-o cantitate de dizolvat care depăşeşte cantitatea corespunzătoare coeficientului de solubilitate se numeşte *soluție suprasaturată*. Excesul de substanță rămâne nedizolvat iar soluția de deasupra acestuia are concentrația egală cu cea de saturație.

Soluțiile diluate sunt soluțiile în care cantitatea de substanță dizolvată este mult mai mică decât cea corespunzătoare coeficientului de solubilitate.

Există şi perechi solvent-solvat pentru care valoarea coeficientului de solubilitate este foarte mică; solvații în cauză se numesc *substanțe greu solubile* în solventul investigat. Astfel, calcarul ($CaCO_3$) este greu solubil în apă, sarea de bucătărie (NaCl) este greu solubilă în benzen etc.

4.1.1. Exprimarea concentrației soluțiilor

În practică se utilizează mai multe moduri de exprimare a concentrației soluțiilor:

a) *Concentrația procentuală sau procentualitatea, c%,* (% de masă) arată numărul de grame de substanță dizolvată, m_d, în 100 g de soluție, m_s; în cazul sistemelor disperse gazoase concentrația se exprimă de obicei în % de volum. Acest mod de exprimare arată numărul de volume de substanță, V_d, dizolvate în 100 de volume de soluție, V_s. Aerul este un amestec gazos cu compoziția volumică: 78% N_2, 20,8% O_2 şi restul gaze aerogene şi gaze accidentale:

$$c\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 \quad \text{sau, pentru amestecuri gazoase: } c\% = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100$$

b) *Concentraţia molară sau molaritatea, (m, M, c_m)* arată numărul de moli de substanţă dizolvată, ν_d, într-un litru (1 dm^3, 1000 cm^3) de soluţie, V_s. Exprimând volumul soluţiei în litri, pentru o substanţă cu masa moleculară M_d, expresia după care se poate calcula concentraţia molară, este:

$$c_m = \frac{\nu_d}{V} = \frac{m_d}{M_d \cdot V_s} \left[\frac{mol}{L}\right]$$

Soluţia care conţine într-un litru, 1 mol de substanţă dizolvată se numeşte soluţie molară (sau 1 m), cea care conţine 2 moli de substanţă se numeşte soluţie 2 m sau dublu molară, cea care conţine 0,1 moli se numeşte soluţie 0,1 m sau decimolară.

c) *Concentraţia normală sau normalitatea, (n, N, c_n)* arată numărul de echivalenţi gram, n_E, de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie, V_s. Exprimând volumul soluţiei în litri, pentru o substanţă cu echivalentul gram E, expresia după care se poate calcula concentraţia normală, este:

$$c_m = \frac{n_E}{V} = \frac{m_d}{E \cdot V_s} \left[\frac{echiv.}{L}\right]$$

d) *Concentraţia molală sau molalitatea, (b, c_M)* arată numărul de moli de substanţă dizolvată în 1000 g de dizolvant:

$$c_M = \frac{n_d \cdot 1000}{m_{solvent}} = \frac{m_d \cdot 1000}{M_d \cdot m_{solvent}} \left[moli/1000g\ solvent\right]$$

La fel ca şi în cazul exprimării concentraţiei molare, concentraţiile normale şi molale pot exprima multiplii sau submultiplii de echivalenţi gram respectiv de moli.

e) *Fracţia molară (X, Y)* reprezintă raportul dintre numărul de moli ai unui component dintr-un amestec, ν_i şi numărul total de moli din sistem, ν_t.

$$X_i = \frac{\nu_i}{\nu_t} = \frac{\nu_i}{\sum_{i=1}^{NC} \nu_i}$$

În orice sistem suma fracţiilor molare ale tuturor componenţilor este egală cu unitatea. Aceasta este *condiţia de normare* a fracţiilor molare:

$$\sum_{i=1}^{NC} X_i = 1$$

f) *Titrul (T)* arată numărul de grame de substanţă dizolvată, m_d, într-un mililitru de soluţie, V_s:

$$T = \frac{m_d}{V_s} \left[\frac{g}{mL}\right]$$

Trecerea de la concentraţia molară sau normală la titru se face utilizând relaţiile de echivalenţă a concentraţiilor:

$$T = \frac{c_m \cdot M_d}{1000} = \frac{c_n \cdot E}{1000}$$

Exemplul 1. Ce cantitate de soluție se obține şi ce cantitate de apă este necesară pentru a prepara din 40 g de NaCl o soluție 5%?

Rezolvare:

Dacă pentru $\frac{5\,g\,NaCl}{40\,g\,NaCl} = \frac{95\,g\,apă}{a} = \frac{100\,g\,sol.}{b} \rightarrow$ a = 760 g apă; b = 800 g soluție,

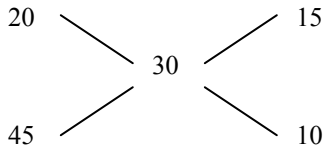
sau

a = 800 – 40 = 760 g apă.

Exemplul 2. În ce raport trebuie să se amestece o soluție 20% H_2SO_4 cu o soluție 45% H_2SO_4 pentru a se obține o soluție 30%? Câtă soluție 30% se obține dacă se folosesc 60 g soluție 20%? Câtă soluție 45% este necesară?

Rezolvare: Se aplică regula amestecului sau regula dreptunghiului.

Se dă Se cere Se ia



Raportul de amestecare 15 : 10 = 3 : 2.

Dacă $\frac{15\,g\,sol.\,20\%}{60\,g\,sol.\,20\%} = \frac{se\,amesteca\,cu\,10\,g\,sol.\,45\%}{a} = \frac{se\,obtin\,25\,g\,sol.\,30\%}{b} \rightarrow$

a = 40 g soluție 45%; b = 100 g soluție 30%

sau

b = 60 + 40 = 100 g soluție 30%.

Exemplul 3. Din 2,368 g $Ca(OH)_2$ s-au obținut 800 mL soluție. Să se calculeze molaritatea, normalitatea şi titrul soluției.

Rezolvare:

• Se calculează numărul de grame de $Ca(OH)_2$ din 1000 mL (un litru) de soluție.

Dacă în $\frac{800\,mL\,sol.}{1000\,mL\,sol.} = \frac{2{,}368\,g\,Ca(OH)_2}{a} \rightarrow$ a = 2,96 g $Ca(OH)_2$ / 1 L soluție.

• Se transformă gramele, dintr-un litru de soluție, în moli şi se obține molaritatea:

$\mu_{Ca(OH)_2} = 74\,g/mol;$ C_m = 2,96 / 74 = 0,04 moli / L soluție.

• Se transformă gramele, dintr-un litru de soluție, în echivalenți gram şi se obține normalitatea:

$E_{Ca(OH)_2} = 74/2 = 37;$ C_n = 2,96 / 37 = 0,08 E_g / L soluție,

sau

C_n = 2 C_m (pentru că molul $Ca(OH)_2$ este de 2 ori mai mare decât echivalentul gram al său).

• Se calculează titrul soluției, T:

Dacă în $\frac{800\,\text{mL sol.}}{1\,\text{mL sol.}} = \frac{2{,}368\,\text{g Ca(OH)}_2}{\text{T}} \rightarrow$ T = 0,00296 g $Ca(OH)_2$ / 1 mL soluție.

Atenție! Cunoscând titrul soluției şi folosind una dintre relațiile prezentate în unitatea de învățare se poate calcula direct molaritatea şi normalitatea soluției. Încearcă!

Exemplul 4. Care este concentrația molară a unei soluții 98% de acid sulfuric dacă densitatea soluției este 1,8 g/mL?

Rezolvare:

• Se calculează masa unui litru (1000 mL) de soluție 98%:

$m = \rho V$; $m = 1{,}8 \cdot 1000$ g.

• Se calculează numărul de grame de H_2SO_4 dintr-un litru de soluție 98%:

Dacă în $\frac{100\,\text{g sol.98\%}}{1{,}8 \cdot 1000\,\text{g sol.98\%}} = \frac{98\,\text{g H}_2\text{SO}_4}{\text{a}} \rightarrow$ a = 18 · 98 g H_2SO_4 / 1 L soluție.

• Se transformă numărul de grame de H_2SO_4 dintr-un litru de soluție 98% în moli şi se obține concentrația molară:

$\mu_{H_2SO_4} = 98\,\text{g/mol}$ $C_m = 18 \cdot 98 / 98 = 18$ moli / L soluție.

4.1.2. Proprietățile soluțiilor

Odată cu formarea unei soluții se modifică atât proprietățile substanței dizolvate cât şi proprietățile dizolvantului. Analizând diagrama de faze a apei şi a unei soluții apoase, Fig. 4.1 se pot face câteva observații:

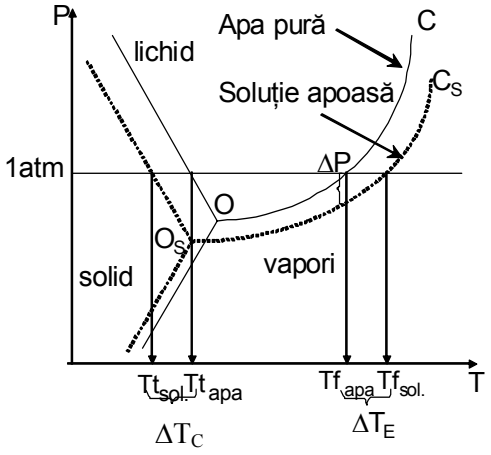


Fig. 4.1. *Diagrama de faze a apei comparativ cu cea a unei soluții apoase:*
O: punctul triplu al apei
O_S: punctul triplu al soluției
C: punctul critic al apei
C_S: punctul critic al soluției

a) Presiunea de vapori a soluțiilor, P_i, este mai mică cu ΔP decât presiunea de vapori a solventului pur, P^0, iar scăderea de presiune este proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate, X_i. Acest enunț este cunoscut ca *Legea lui Raoult*:

$$\Delta P = P^0 - P_i = X_i P^0$$

b) Temperatura de fierbere a unei soluții este mai mare cu ΔT_E decât temperatura de fierbere a dizolvantului pur. Această proprietate se numeşte *ebulioscopie.*

c) Temperatura de solidificare a unei soluții este mai mică cu ΔT_C decât temperatura de solidificare a dizolvantului pur. Această proprietate se numeşte *crioscopie.*

La presiune constantă, creşterea temperaturii de fierbere a unei soluții față de temperatura de fierbere a dizolvantului pur, ΔT_E, numită *creştere ebulioscopică*, este proporțională cu concentrația molală a soluției. Analog, scăderea temperaturii de solidificare a unei soluții comparativ cu temperatura de solidificare a dizolvantului pur, ΔT_C, numită *scădere crioscopică*, este proporțională cu concentrația molală a soluției.

$$\Delta T_E = E \cdot c_{molal}$$
$$\Delta T_C = K \cdot c_{molal}$$

Constantele de proporționalitate, E şi K, depind numai de natura dizolvantului şi nu depind de natura substanței dizolvate.

E se numeşte *constantă ebulioscopică* şi reprezintă creşterea temperaturii de fierbere a unei soluții 1 molal față de temperatura de fierberea a dizolvantului pur iar K se numeşte *constantă crioscopică* şi reprezintă scăderea temperaturii de solidificare a unei soluții 1 molal față de temperatura de solidificare a dizolvantului pur. În Tabelul 4.3 sunt prezentate câteva valori ale acestor constante pentru unii solvenți. Temperaturile de solidificare şi de fierbere ale soluțiilor apoase se pot calcula cu relațiile:

$$T_{fierbere} = (100 + \Delta T_E) = (100 + 0{,}52 \cdot c_{molal}) \ [^oC]$$
$$T_{solidificare} = (0 - \Delta T_C) = -\Delta T_C = -1{,}86 \cdot c_{molal} \ [^oC]$$

$$C_{molala} = \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2},$$

în care m_1 reprezintă masa de apă (grame), m_2 - masa de substanță dizolvată (g) şi M_2 - masa moleculară a substanței dizolvată.

Dacă fenomenele de ebulioscopie sau de crioscopie se studiază în soluții de electroliți (acizi, baze sau săruri), relațiile se corectează cu coeficientul van't Hoff, i:

$$\Delta T_E = i \cdot E \cdot c_{molal}$$

respectiv:

$$\Delta T_C = i \cdot K \cdot c_{molal}$$

Tabelul 4.3. *Constantele ebulioscopice şi crioscopice ale unor substanțe*

Substanță (solvent)	**E [^{o}C]**	**K [^{o}C]**
Apă	0,52	1,86
Etanol	1,20	-
Metanol	0,83	-
Benzen	2,63	5,12
Cloroform	3,85	-
Tetraclorură de carbon	5,02	-
Fier	-	99

4.1.3. Lichide antigel

Lichidele antigel sunt soluţii apoase care fierb la o temperatură mai mare de 100 ^oC şi se solidifică la o temperatură mai scăzută de 0 ^oC. Ele se utilizează ca agenţi de răcire în diferite instalaţii şi în mod deosebit în radiatoarele autovehiculelor.

În Unitatea de învăţare 2 s-a arătat că apa are căldură specifică mare şi se găseşte în cantităţi mari în natură, deci se poate utiliza ca agent de răcire. Utilizarea apei în acest scop prezintă unele inconveniente, printre care se pot aminti:

- îngheaţă la 0 ^oC, mărindu-şi volumul ceea ce poate provoca fisurarea şi chiar spargerea conductelor sau a recipientelor;
- are punctul de fierbere 100 ^oC, respectiv intervalul de temperatură în care se află în stare lichidă este relativ mic, 0-100 ^oC;
- prezentând duritate, din apă se vor depune cruste pe pereţii recipientelor;
- având proprietatea de a dizolva unele substanţe şi de a reacţiona cu metalele, poate provoca fenomenul de coroziune.

Pentru înlăturarea neajunsurilor amintite, în practică, se utilizează lichidele antigel. Acestea se obţin prin dizolvarea în apă, în proporţii bine determinate, a alcoolilor (metanol, etanol, glicol, glicerină), a substanţelor care împiedică fenomenul de coroziune (borax - $Na_2B_4O_7$) precum şi a substanţelor care împiedică fenomenul de spumare (dextrine). Temperaturile de fierbere şi de solidificare sunt determinate de concentraţiile în alcool. Lichidele de răcire a instalaţiilor industriale, utilizate în cantităţi foarte mari, sunt generic numite *"solă"* şi conţin săruri ieftine ($CaCl_2$) sau amoniac dizolvate în apă demineralizată.

Lichidele antigel utilizate în practică pe scară largă, pentru sistemul de răcire al autovehiculelor, au de obicei ca principali componenţi apa şi etilenglicolul.

Exemplul 1. La ce temperatură va fierbe şi la ce temperatură se va solidifica soluţia apoasă 40% (% de masă) de metanol?

M_{alcool} = 32 g/mol; $E_{apă}$ = 0,52 ^oC; $K_{apă}$ = 1,86 ^oC.

$$\Delta T_E = E \cdot \frac{m_{alcool} \cdot 1000}{m_{apă} \cdot M_{alcool}} \quad \text{şi} \quad \Delta T_C = K \cdot \frac{m_{alcool} \cdot 1000}{m_{apă} \cdot M_{alcool}}$$

$$\Delta T_E = 0{,}52 \cdot \frac{40 \cdot 1000}{60 \cdot 32} \quad \text{şi} \quad \Delta T_C = 1{,}86 \cdot \frac{40 \cdot 1000}{60 \cdot 32}$$

$$\Delta T_E = 10{,}83^o C \quad \text{şi} \quad \Delta T_C = 38{,}75^o C$$

$$\mathbf{T_{fierbere} = 100 + 10{,}83 = 110{,}83\ ^oC} \quad \text{şi} \quad \mathbf{T_{solidificare} = 0 - 38{,}75 = -38{,}75\ ^oC}$$

Exemplul 2. În ce raport de volume trebuie să se amestece apa cu glicerina pentru ca soluţia obţinută să nu îngheţe până la –19,45 ^oC ($M_{glicerină}$ = 92 g/mol, $\rho_{glicerină}$ = 1,27 g/cm^3)?

$m = \rho \cdot V$ şi $\rho_{apă} = 1$ g/cm^3

$$\Delta T_C = K \cdot \frac{m_{alcool} \cdot 1000}{m_{apă} \cdot M_{alcool}} \qquad \Delta T_C = K \cdot \frac{V_{alcool} \cdot \rho_{alcool} \cdot 1000}{V_{apă} \cdot \rho_{apă} \cdot M_{alcool}}$$

$$19{,}45 = 1{,}86 \cdot \frac{V_{alcool} \cdot 1{,}27 \cdot 1000}{V_{apă} \cdot 92} \quad \text{deci:} \quad \frac{V_{apă}}{V_{alcool}} = \frac{1{,}32}{1}$$

4.1.4. Sisteme disperse, clasice, utilizate în tehnică

Indiferent de domeniul de utilizare, toate sistemele utilizate în tehnică trebuie să îndeplinească o serie de proprietăţi ca de exemplu: să fie stabile în timp, să nu fie toxice, să nu fie inflamabile, să nu corodeze ba mai mult să realizeze - pe cât posibil - protecţie anticorozivă, să nu dizolve vopselele sau garniturile din cauciuc sau din masele plastice, să fie uşor de mânuit.

Lichide de răcire şi lichide de ungere

În procesele de prelucrare a pieselor metalice, prin aşchiere, se degajă o cantitate de căldură care acţionează defavorabil atât asupra piesei care se prelucrează cât şi asupra uneltelor cu care se face prelucrarea mecanică. Lichidele de răcire şi de ungere au rolul de a prelua o parte din căldura degajată în procesul de prelucrare, de a îndepărta impurităţile mecanice rezultate în procesul tehnologic dar şi de a micşora efortul aşchierii prin adsorbţia în microfisurile foarte fine formate în zona de aşchiere.

Sistemele utilizate în acest scop trebuie să aibă conductibilitate termică şi căldură specifică mare precum şi capacitate de ungere.

Ele se prepară prin dizolvarea în apă a Na_2CO_3, Na_3PO_4, $K_2Cr_2O_7$, Na_2SiO_3, K_2SiO_3 care au şi rol de inhibitori de coroziune sau prin dizolvarea în apă a substanţelor tensioactive (săpunuri, trietanolamina, acid oleic) şi inhibitori de coroziune. O gamă largă de lichide de ungere şi de răcire se obţin prin dizolvarea unor polimeri hidrosolubili, în concentraţii foarte mici, în apă, alături de agenţi tensioactivi, antioxidanţi etc. Un astfel de lichid se poate obţine ca o soluţie apoasă de poliacrilamidă, trietanolamină şi $NaNO_2$.

Emulsiile apoase de uleiuri minerale sau sintetice cărora li se adaugă inhibitori de coroziune se pot utiliza de asemenea ca lichide de ungere şi de răcire.

Lichide pentru transmiterea hidraulică a puterii

În afara proprietăţilor generale, lichidele hidraulice trebuie să prezinte proprietăţi lubrifiante, temperaturi de congelare scăzute, proprietatea de a separa rapid apa, aerul şi alte gaze care pătrund în lichid în timpul utilizării acestuia.

Ca lichide hidraulice se folosesc emulsii apoase de uleiuri sau soluţiile apoase de alcooli sau de polialcooli.

Lichidele hidraulice pentru circuitele de frână şi de ambreiaje sunt sisteme formate din ulei de ricin, alcool etilic (sau alcool metilic) şi alcool butilic.

4.2. SĂ NE REAMINTIM

- Sistemele disperse sunt sisteme formate dintr-un mediu de dispersie şi una sau mai multe faze dispersate.
- Soluţiile moleculare (soluţii) sunt sisteme disperse în care mărimea particulelor fazei dispersate este mai mică decât 10^{-9} m.
- Soluţiile sunt formate din cel puţin două componente, dintre care una (de obicei în cantitatea cea mai mare) se numeşte solvent (dizolvant) şi cealaltă se numeşte solvat (dizolvat, substanţă dizolvată). Soluţiile pentru care solventul este apa se numesc soluţii apoase.
- Solubilitatea reprezintă proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un anumit solvent. Se apreciază prin coeficientul de solubilitate.
- Solubilitatea este influenţată de natura solventului, de natura solvatului, de temperatură, de presiune (solubilitatea substanţelor gazoase).
- Cantitatea de substanţă dizolvată într-o anumită cantitate de soluţie sau într-o anumită cantitate de solvent se numeşte concentraţie. În practică, concentraţia se exprimă prin procentualitate, molaritate, normalitate, molalitate, titru, fracţia molară.

- Soluțiile au <u>temperaturi de fierbere</u> T_f mai ridicate decât temperatura de fierbere a solventului (ebulioscopie) şi temperaturi de solidificare T_s mai scăzute decât temperatura de solidificare a solventului (crioscopie).
- Denivelările de temperatură ΔT sunt direct proporționale cu concentrația molală a soluțiilor.
- <u>Lichidele antigel</u> sunt soluții apoase care fierb la temperaturi mai mari decât 100° C şi se solidifică la temperaturi mai mici decât 0° C.
- Lichidele antigel se obțin prin dizolvarea în apă a alcoolilor (metanol, etanol, glicol, glicerină), a inhibitorilor de coroziune, a antispumanților, a coloranților ş.a.

4.3. REZUMAT

Întrucât proprietățile soluțiilor sunt determinate şi de concentrația lor, în unitatea de învățare s-au prezentat noțiuni referitoare la modalitățile de exprimare a concentrațiilor, precum şi exemple de calcul a concentrațiilor. Pentru toate cazurile în care se lucrează cu soluțiile substanțelor sunt necesare abilitățile de operare cu concentrații.
Moduri de exprimare a concentrațiilor şi transformările reciproce ale acestora sunt prezentate in Anexa 3.

4.4. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să faci diferența între soluție şi solvent.
  - ❑ Să faci diferența între soluție şi substanța dizolvată.
  - ❑ Să defineşti sistemele disperse, soluțiile moleculare, solubilitatea substanțelor, concentrația.
  - ❑ Să aplici regula amestecului (dreptunghiului) la rezolvarea problemelor.
  - ❑ Să operezi, lejer, cu exprimarea cantității de substanță în grame şi moli.
  - ❑ Să transformi molii de substanță în grame de substanță şi invers.
  - ❑ Să defineşti crioscopia, ebulioscopia, lichidele antigel.
  - ❑ Să defineşti constanta crioscopică, K, şi constanta ebulioscopică, E.
  - ❑ Să faci deosebirea dintre temperatura de fierbere a unei soluții şi denivelarea de temperatură de fierbere a soluției
  - ❑ Să faci deosebirea dintre temperatura de solidificare a unei soluții şi denivelarea de temperatură de solidificare a soluției.

4.5. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Precizați solventul şi substanțele dizolvate în cazul următoarelor soluții: aer, limonadă, oțel.
2. Din ce categorie de sisteme disperse fac parte: lacurile, vopselele, soluțiile de decapare, benzina.
3. Oțelul şi fonta sunt două aliaje Fe-C şi pot fi privite ca două soluții ale carbonului în fier. Ştiind că oțelurile au conținutul de carbon mai mic, precizați care aliaj va avea temperatura de topire mai ridicată, fonta sau oțelul?
4. Apa mării îngheață la temperaturi mai joase decât 0^oC. Explicați de ce?

5. Discutați comparativ care metodă de îndepărtare a gheții de pe şosele este mai bună: utilizarea nisipului sau a sării.

6. Ce veți prefera ca lichid de răcire la un strung: o soluție apoasă sau o emulsie apoasă? De ce?

7. Ce cantitate de soluție 2% se va prepara din 18 g de substanță şi câtă apă este necesară?
R: 900 g; 882 g

8. Câte grame de soluție 20% se vor obține prin dizolvarea cantității corespunzătoare de substanță în 160 g apă?
R: 200 g

9. Ce cantitate de soluție 15% se poate prepara din 40 kg de soluție 40% de acid sulfuric şi câtă apă este necesară?
R: 106,(6) kg; 66,(6) kg

10. Care este concentrația molară şi concentrația normală a unei soluții dacă 200 mL de soluție conține 0,49 g H_2SO_4?
R: 0.025 m; 0,05 n

11. Ce normalitate are soluția 98% de H_2SO_4 cu densitatea $\rho = 1,8$ g/mL?
R: 36 n

12. Se dizolvă 1,6 g NaOH pentru a se obține 200 mL soluție cu $\rho = 1$ g/mL. Să se calculeze concentrația molară, concentrația normală, concentrația molală şi titrul soluției rezultate.
R: 0,2 m; 0,2 n; 0,2 molal; 0,008 g/mL

13. Ce volum de soluție 3 n H_3PO_4 se poate prepara din 300 mL soluție 8 n? Care este concentrația molară a soluției rezultate?
R: 800 mL; 1 m

14. Din 0,98 g H_2SO_4 s-au obținut 2 L soluție. Cu ce volum de soluție 0,01 n $Ca(OH)_2$ reacționează 50 mL soluție acidă?
R: 50 mL

15. Câte grame de uree sunt necesare pentru a prepara cu 400 g apă o soluție 0,5 molal? La ce temperatură va fierbe şi la ce temperatură se va solidifica soluția?
R: 12 g; 100,26 ^{0}C; –0,93 ^{0}C

16. Se amestecă 3 volume de apă cu 2 volume de etilenglicol ($M_{EG} = 62$, $\rho_{EG} = 1,15$ g/mL). La ce temperatură va îngheța lichidul antigel?
R: –23 ^{o}C

17. La ce temperatură va fierbe şi la ce temperatură se va solidifica soluția 20% de etanol?
R: 102,82 ^{o}C; –10,1 ^{o}C

18. Punctul de topire al fierului este 1536 ^{o}C şi constanta crioscopică 99. La ce temperatură se va solidifica fonta cu 3% C?
R: 1280,8 ^{o}C

19. În ce raport (de masă şi de volume) trebuie să se amestece glicerina ($M_2 = 92$, $\rho = 1,26$ g/mL) cu apa pentru a se obține o soluție care îngheață la –9,3 ^{0}C? La ce temperatură fierbe soluția?
R: 1:2,17; 1:2,74; 102,6 ^{o}C

Unitatea de învățare nr. 5
SISTEME DISPERSE. ECHILIBRE IONICE

Introducere

Prin dizolvare în apă, acizii, hidroxizii şi sărurile se desfac în ionii componenți. Aceste substanțe se numesc electroliți. Soluțiile de acizi, soluțiile de hidroxizi şi unele soluții de săruri se pot caracteriza prin valoarea pH-ului respectiv valoarea pOH-ului.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti disociația electrolitică şi să identifici parametrii care caracterizează acest fenomen;
- defineşti electroliții şi să poți identifica criteriile de clasificare a acestora;
- defineşti conceptele de acid, de bază, pH, hidroliză, sisteme tampon;
- efectuezi calcule privind concentrația soluțiilor, a pH-ului şi a pOH-ului acestora;
- defineşti indicatorii acido-bazici;
- identifici caracterul acido-bazic al unei soluții folosind indicatorii;
- recunoşti caracterul acido-bazic al unei soluții cunoscând valoarea pH-ului sau valoarea pOH-ului acesteia.

Cuprins

5.1. Echilibre ionice 38
5.1.1. Disocierea electrolitică 39
5.1.2. Noțiunea de pH 40
5.1.3. Hidroliza 42
5.1.4. Sisteme tampon 42
5.2. Să ne reamintim 43
5.3. Rezumat 43
5.4. Autoevaluare 43
5.5. Exerciții şi probleme 44

5.1. ECHILIBRE IONICE

Soluțiile acizilor, bazelor şi sărurilor se abat de la legile soluțiilor diluate de neelectroliți în sensul că mărimile coligative (presiunea de vapori, ebulioscopia, crioscopia) determinate practic

sunt mai mari decât cele calculate (teoretice) de un număr i de ori, care se numeşte coeficient izotonic şi reprezintă numărul mediu de particule din soluție:

$$i = \frac{\Delta p_{pr}}{\Delta p_t} = \frac{\Delta T_{pr}}{\Delta T_t}.$$

Soluțiile sau topiturile substanțelor care au acest comportament au proprietatea de a conduce curentul electric.

Abaterile soluțiilor de la legile amintite se explică prin existența în soluțiile sau în topiturile lor a unui număr mai mare de particule decât cel prevăzut teoretic. Aceste particule sunt purtătoare de sarcină electrică şi provin prin disocierea electrolitică a substanțelor dizolvate sau topite.

5.1.1. Disocierea electrolitică

Disocierea electrolitică este fenomenul de desfacere, în ioni, a compuşilor ionici sau a compuşilor covalenți polari prin dizolvare sau prin topire. Substanțele care manifestă această proprietate se numesc **electroliți**.

Teoria disociației electrolitice a fost elaborată de Svante Arrhenius în anul 1888.

Fenomenul de disociere este un echilibru ionic, numărul ionilor rezultați prin disocierea electrolitică este egal cu numărul atomilor sau a grupărilor de atomi din molecule, suma sarcinilor ionilor pozitivi (cationi) este egală cu suma sarcinilor ionilor negativi (anioni) şi soluția sau topitura, în ansamblu, este electroneutră.

La echilibrul de disociere participă şi moleculele de solvent şi în ecuațiile reacțiilor de disociere ar trebui menționate şi acestea. Pentru simplificarea scrierii se va renunța la simbolizarea acestor interacții.

Ionii formați în procesul de disociere sunt diferiți după cum şi substanțele care disociază au natură diferită.

Astfel acizii disociază electrolitic în protoni, $\mathbf{H^+}$ şi radicali acid (acizii polibazici disociază în trepte), hidroxizii disociază electrolitic în ioni de hidroxid, $\mathbf{HO^-}$ şi în ioni de metal şi sărurile în ioni de metal şi în ioni de radical acid:

$HCl + H_2O \leftrightarrows H_3^+O + Cl^-$

$HCl \leftrightarrows H^+ + Cl^-$

$H_2SO_4 \leftrightarrows H^+ + HSO_4^-$ disociere în trepte

$HSO_4^- \leftrightarrows H^+ + SO_4^-$

$H_2SO_4 \leftrightarrows 2\,H^+ + SO_4^{2-}$

$NaOH \leftrightarrows Na^+ + HO^-$

$Ca(OH)_2 \leftrightarrows Ca^{2+} + 2\,HO^-$

$AlCl_3 \leftrightarrows Al^{3+} + 3\,Cl^-$

$K_2SO_4 \leftrightarrows 2\,K^+ + SO_4^{2-}$

Protonul, $\mathbf{H^+}$ este purtătorul proprietăților acide şi ionul hidroxid $\mathbf{HO^-}$ este purtătorul proprietăților alcaline (bazice).

În realitate nu toate moleculele dizolvate sau topite disociază în ioni ci numai o fracțiune, α, denumită grad de disociere.

Gradul de disociere, reprezintă fracțiunea de molecule disociate electrolitic şi este egal cu raportul dintre numărul de molecule disociate, N', şi numărul total de molecule dizolvate sau topite, N:

$$\alpha = \frac{N'}{N}.$$

Dacă N' = N, $\alpha = 1$ şi dacă N' = 0 (nici o moleculă nu s-a disociat), $\alpha = 0$.

Constanta de echilibru a fenomenului de disociere se numeşte **constantă de disociere**, K_d.

Relaţia dintre constanta de disociere şi gradul de disociere este exprimată de legea de diluţie a lui Ostwald şi exprimă invers proporţionalitatea gradului de disociere cu concentraţia:

$$K_d = \alpha^2 c,$$

în care c este concentraţia molară (molaritatea) soluţiei.

Între gradul de disociere şi coeficientul izotonic există de asemenea o relaţie bine determinată:

$$i = n\alpha + 1 - \alpha \quad \text{sau} \quad \alpha = i - 1/n-1.$$

Tabelul 5.1. *Clasificarea electroliţilor*

Criteriu	Electroliţi	Caracteristici	Exemple
Compoziţie şi structură	reali (ionofori)	ionii preexistă în reţeaua cristalină	• Compuşi ionici
	potenţiali (ionogeni)	ionii nu preexistă în reţeaua cristalină	• Molecule covalente polare
Grad de disociere	tari	$0,5 \le \alpha \le 1$	• HX, HNO_3, $HClO_4$, $HMnO_4$, H_2SO_4 etc. • Hidroxizii alcalini şi alcalino-pământoşi • Partea solubilă din majoritatea sărurilor
	slabi	$0 \le \alpha \le 0,5$	• H_2S, H_2SO_3, H_3PO_4, HCN, H_2CO_3, acizii carboxilici • Bazele organice, NH_4OH, ceilalţi hidroxizi cu excepţia hidroxizilor alcalini şi alcalino-pământoşi • Partea greu solubilă a hidroxizilor şi sărurilor
Constanta de disociere	tari	$K_d \ge 1$	
	slabi	$K_d < 10^{-2}$	

5.1.2. Noţiunea de pH

Apa este un electrolit foarte slab. Din 550 milioane de molecule de apă una singură se poate considera disociată: $HOH \leftrightarrows H^+ + HO^-$.

Protonii şi ionii de hidroxid rezultaţi prin disociere sunt hidrataţi, aflându-se sub forma unor agregate de ioni: $8\ H_2O \leftrightarrows H_9O_4^+ + H_7O_4^-$.

Cum în apa pură $[H^+] = [HO^-]$, din punct de vedere acido-bazic, apa prezintă caracter neutru, adică $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ moli/L.

Produsul $[H^+]\ [OH^-]$, denumit **produs ionic al apei**, se menţine constant la o temperatură dată, chiar dacă în apă se adaugă un acid sau un hidroxid se modifică numai $[H^+]$ respectiv $[HO^-]$. Rezultă că tăria acizilor sau a hidroxizilor din soluţiile apoase se poate măsura prin măsurarea concentraţiilor protonilor sau a ionilor hidroxid. Pentru a nu se lucra cu numere prea mici, concentraţiile protonilor $[H^+]$ şi ale ionilor hidroxid $[HO^-]$ se exprimă, la propunerea lui Sorensen, prin logaritmul zecimal cu semn schimbat al acestora, care poartă numele de pH, respectiv pOH. Astfel:

$$pH = -\lg [H^+] \qquad pOH = -\lg [HO^-] \qquad pH + pOH = 14 \text{ (la } 22\ ^0C).$$

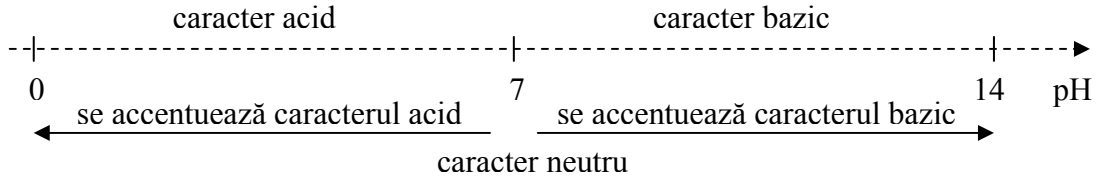
pH-ul este logaritmul zecimal, cu semn schimbat, al concentraţiei protonilor dintr-o ***soluţie***;

pOH-ul este logaritmul zecimal, cu semn schimbat, al concentraţiei ionilor de hidroxid dintr-o ***soluţie***.

Cunoscând concentraţia protonilor sau a ionilor hidroxid dintr-o soluţie, se poate calcula pH-

ul acesteia şi invers, Tabelul 5.2.

Valoarea pH-ului indică caracterul acido-bazic al soluțiilor. **Soluțiile** cu pH < 7, prezintă caracter acid, cele cu pH > 7, prezintă caracter bazic, iar cele cu pH = 7, prezintă caracter neutru:



pH-ul soluțiilor se măsoară cu indicatori de pH sau cu aparate denumite pH-metre.

Tabelul 5.2. *Calculul pH-ului şi pOH-lui în diferite soluții de substanțe*

Soluție	**$[H^+]$, $[HO^-]$ moli/L**	**pH**
Acid tare	$[H^+] = C_n$	$pH = -\lg C_n$
Acid slab	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_m}$	$pH = -\frac{1}{2}(\lg K_a + \lg C_m)$
Bază tare	$[HO^-] = C_n$	$pOH = -\lg C_n$; $pH = 14 - pOH$
Bază slabă	$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot C_m}$	$pOH = -\frac{1}{2}(\lg K_b + \lg C_m)$ $pH = 14 - pOH$

* C_n = normalitatea, C_m = molaritatea, K_a = constanta de aciditate, K_b = constanta de bazicitate.

Indicatorii de pH sunt acizi sau baze slabe care au proprietatea de a-şi modifica culoarea în funcție de valoarea pH-ului soluțiilor în care sunt introduşi.

Schimbarea culorii indicatorilor, de obicei, nu se realizează la o valoare fixă a pH-ului ci într-un domeniu de pH, ΔpH, denumit **interval de viraj** al indicatorului, Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. *Variația culorii indicatorilor în funcție de pH*

Indicator	**ΔpH**	**Schimbarea culorii**	
		de la	la
metiloranj	3,1 ÷ 4,4	roşu	galben
roşu de metil	4,4 ÷ 6,2	roşu	galben
albastru brom timol	6,2 ÷ 7,6	galben	albastru
turnesol	7	roşu	albastru
fenolftaleină	8,2 ÷ 10,0	incolor	roşu

Pentru măsurarea, cu mai multă exactitate, a valorii pH-ului unei soluții se utilizează **indicatorii universali** care sunt amestecuri de indicatori luați în proporții bine determinate. Aceştia se utilizează sub formă de soluție sau impregnați pe hârtie de filtru şi însoțiți de o scală de pH care corelează valoarea pH-ului cu culoarea indicatorului într-un anumit mediu.

Relațiile dintre pH şi concentrațiile protonilor dintr-o soluție sunt redate în Tabelul 5.4.

Tabelul 5.4. *Relațiile dintre pH şi concentrația protonilor din soluției*

$[H^+]$ moli / L	**pH**
10^{-a}	a
$b \cdot 10^{-a}$	$a - \lg b$

pH	**$[H^+]$ moli / L**
a	10^{-a}
a, b	$\text{antilg}\,(1 - 0, b) \cdot 10^{-(a+1)}$

5.1.3. Hidroliza

În foarte multe cazuri, între moleculele substanţelor dizolvate şi între moleculele dizolvantului au loc interacţii care conduc la modificarea concentraţiei ionilor rezultaţi la autoionizarea dizolvantului. Reacţiile se numesc reacţii de solvoliză şi dacă se produc în mediu apos se numesc reacţii de **hidroliză**.

Hidroliza este reacţia dintre ionii unei sări şi ionii apei cu formarea a cel puţin unui compus greu disociat (acid sau bază), respectiv cu modificarea pH-ului (Tabelul 5.5). Hidroliza poate fi considerată ca reacţia inversă neutralizării.

După comportarea, la hidroliză, sărurile se clasifică în săruri care hidrolizează şi săruri care nu hidrolizează. Sărurile **care hidrolizează** sunt sărurile care provin de la ***acizi tari şi baze slabe***, ***acizi slabi şi baze tari***, ***acizi slabi şi baze slabe***. ***Nu hidrolizează*** sărurile care provin de la ***acizi tari şi baze tari***.

Tabelul 5.5. *Caracterul acido-bazic al soluţiilor de săruri*

Sarea provine de la	Comportarea in apă	Caracterul soluţiei	pH
Acizi tari şi baze slabe	hidrolizează	acid	<7
Acizi slabi şi baze tari	hidrolizează	bazic	>7
Acizi slabi şi baze slabe	hidrolizează	~ neutru	~7
Acizi tari si baze tari	**nu** hidrolizează	neutru	7

Hidroliza este o reacţie în echilibru, echilibru influenţat de modificarea temperaturii, de modificarea pH-ului şi uneori de modificarea concentraţiei sării care hidrolizează.

5.1.4. Sisteme tampon

Sistemele tampon sunt amestecuri de soluţii a două substanţe homoionice care au proprietatea de a realiza şi de a menţine pH-ul unei soluţii aproximativ constant la adăugarea cantităţilor mici de acid sau de bază tare.

Sistemele tampon sunt alcătuite:

a) dintr-un acid slab şi sarea unui acid slab cu o bază tare, $CH_3COOH + CH_3COONa$;

b) dintr-o bază slabă şi sarea bazei slabe cu un acid tare, $NH_4OH + NH_4Cl$.

Mecanismul tamponării constă în fixarea, de către o componentă din amestec, a protonilor respectiv a ionilor hidroxid, care se adaugă cu soluţia de acid sau de bază tare, cu formarea unor compuşi greu disociaţi:

$$\underset{\textbf{acid tare}}{CH_3COOH + CH_3COO^- + Na^+ + H^+ + Cl^-} \leftrightarrows \underset{\textbf{acid slab}}{2\ CH_3COOH} + Na^+ + Cl^-$$

$$\underset{\textbf{bază tare}}{CH_3COOH + CH_3COO^- + Na^+ + Na^+ + HO^-} \leftrightarrows 2\ \underset{\textbf{puţin disociată}}{(CH_3COO^- + Na^+)} + H_2O$$

Soluţiile tampon au o mare importanţă în agricultură, în diverse domenii ale tehnicii şi nu în ultimul rând în biologie. Toate procesele biologice se desfăşoară în soluţii cu pH bine determinat şi modificarea lui poate semnala unele disfuncţii ale acestora. Sucul gastric, al unui om sănătos, are un pH egal cu 1, pielea are pH-ul egal cu 7,32, sângele are pH-ul egal cu 7,2 şi exemplele pot continua.

5.2. SĂ NE REAMINTIM

- Disocierea electrolitică este fenomenul de desfacere în ioni a compușilor ionici sau a compușilor covalenți polari, prin dizolvare sau prin topire. Aceste substanțe se numesc electroliți.
- Pentru electroliții tari $0,5 \leq \alpha \leq 1$, $K_d \geq 1$, iar pentru electroliții slabi $0 \leq \alpha \leq 0,5$, $K_d < 10^{-2}$, unde α este gradul de disociere, K_d este constanta de disociere.
- $pH = - \lg [H^+]$; $pOH = - \lg [HO^-]$; $pH + pOH = 14$.
- Valoarea pH-ului, respectiv a pOH-ului arată caracterul acido-bazic al unei soluții.
- Soluțiile cu $pH < 7$ prezintă caracter acid, cele cu $pH > 7$ prezintă caracter bazic, iar cele cu $pH = 7$, caracter neutru.
- pH-ul se măsoară cu indicatori de pH sau cu aparate denumite pH-metre și se poate calcula cunoscând concentrația soluțiilor și pentru electroliții slabi și K_a, respectiv K_b.
- Hidroliza este reacția dintre ionii unei sări și ionii apei, cu formarea a cel puțin unui electrolit slab (acid sau bază). Este reacție inversă neutralizării.
- Hidrolizează sărurile care provin de la acizi slabi și baze tari $A_s B_t$, acizi slabi și baze slabe $A_s B_s$, acizi tari și baze slabe $A_t B_s$.
- Nu hidrolizează sărurile care provin de la acizi tari și baze tari $A_t B_t$.
- Soluțiile sărurilor care hidrolizează pot prezenta caracter acid, $pH < 7$, dacă sarea este de tipul $A_t B_s$, caracter bazic, $pH > 7$ dacă sarea este de tipul $A_s B_t$ și caracter aproximativ neutru, $pH \approx 7$ dacă hidolizează o sare de tipul $A_s B_s$.
- Sistemele tampon sunt sisteme care au proprietatea de a realiza și de a menține pH-ul unei soluții aproximativ constant la adăugarea cantităților mici de acid sau de bază tare.

5.3. REZUMAT

Disocierea electrolitică este un fenomen reversibil, un fenomen în echilibru. Prezența protonilor, H^+ într-o soluție imprimă caracter acid soluției, prezența ionilor hidroxid, HO^- imprimă caracter bazic soluției.

Dacă într-o soluție concentrația protonilor este egală cu concentrația ionilor hidroxid soluția prezintă caracter neutru.

Caracterul acido-bazic al unei soluții se poate aprecia cunoscând valoarea pH-ului respectiv valoarea pOH-ului sau se poate măsura cu indicatorii de pH ori cu aparate denumite pH-metre.

Cunoașterea caracterului acido-bazic al unei soluții prezintă importanță practică întrucât soluțiile (acide, bazice sau neutre) pot provoca fenomenul de coroziune, pot produce arsuri chimice asupra organismelor vii, pot influența unele reacții chimice.

5.4. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să definești disocierea electrolitică, electroliții, acizii, hidroxizii, pH-ul, hidroliza, sistemele tampon.
  - ❑ Să efectuezi calcule de pH și pOH în soluții de acizi și de hidroxizi.
  - ❑ Să identifici criteriile de clasificare a electroliților.
  - ❑ Să precizezi caracterul acido-bazic al unei soluții dacă cunoști pH-ul, pOH-ul
  - ❑ Să precizezi caracterul acido-bazic folosind indicatorii de pH (turnesol, metil-oranj, fenolftaleină).
  - ❑ Să precizezi caracterul acido-bazic al unei soluții dacă cunoști natura substanței dizolvate.

5.5. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Motivați prin ecuații chimice culoarea indicatorului metil orange în apa potabilă şi în soluțiile următoarelor săruri: sare de bucătărie, clorură de calciu, clorură de amoniu, bicarbonat de sodiu, bicarbonat de amoniu.

2. Motivați prin ecuații chimice culoarea fenolftaleinei în soluțiile următoarelor substanțe: clorură de amoniu, hidroxid de potasiu, acid acetic.

3. Pentru acordarea primului ajutor în cazul unei arsuri produse de acid clorhidric se va prefera: o soluție de bicarbonat de sodiu ($NaHCO_3$), o soluție de sodă caustică (NaOH) sau oțetul (soluție 9% de acid acetic)?

4. Pentru acordarea primului ajutor în cazul unei arsuri produse de sodă caustică (NaOH) se va utiliza: o soluție de bicarbonat de sodiu sau o soluție de acid boric (H_3BO_3)?

5. Se amestecă 60 mL soluție de NaOH 0,2 n cu 40 mL H_2SO_4 0,2 n. Să se calculeze pH-ul soluției obținute prin amestecare.

   R: 11

6. Completează spațiile libere din tabelul de mai jos:

pH	**$[H^+]$ moli/L**	**pOH**	**$[HO^-]$ moli/L**	**Caracterul soluției**
5				
				acid
	10^{-8}			
				neutru
		12		
				bazic
			10^{-2}	

7. Completează tabelul următor:

Soluție	**$[H^+]$ moli/L**	**C_m**	**pOH**	**C_n**	**pH**	**$[HO^-]$ moli/L**
H_2SO_4		$5 \cdot 10^{-4}$				
NH_4OH			5			
CH_3COOH	10^{-4}					
KOH						10^{-2}

Se consideră constanta de aciditate a acidului acetic $K_a=10^{-6}$ iar constanta de bazicitate a hidroxidului de amoniu $K_b=10^{-4}$

8. Calculați titrul unei soluții de NaOH cu pH-ul 10 şi pH-ul unei soluții de H_2SO_4 0,05 m.

   R: $4x10^{-6}$ g/mL; pH = 1

9. O soluție 0,02 m de bază slabă are pH = 10. Să se calculeze K_b şi gradul de disociere. Cum se va modifica gradul de disociere dacă soluția se diluează la dublu cu apă?

   R: $5x10^{-3}$; 0,5; creşte de 1,4 ori ($\sqrt{2}$)

10. Din 0,0294 g H_2SO_4 s-au obținut 600 mL soluție. Ce molaritate, ce normalitate, ce titru şi ce pH are soluția obținută? Cu ce volum de soluție n/20 de $Ca(OH)_2$ vor reacționa 100 mL din soluția acidă?

    R: $5x10^{-4}$ m; 10^{-3} n; $4,9x10^{-5}$ g/mL; pH = 3; 2 mL

11. Calculați pH-ul următoarelor soluții apoase: a) H_2SO_4 0,05 m; b) H_3PO_4 0,033 m; c) HCl 0,005 m; d) CH_3COOH 0,001 m, $K_a = 10^{-5}$; e) HCN 0,01 m, $K_a = 10^{-10}$.
R: 1; 2; 2,31; 4; 6

12. Calculați pH-ul şi pOH-ul următoarelor soluții apoase: a) NaOH 0,001 m; b) NH_4OH 0,001 m, $K_b = 10^{-5}$.
R: 11 şi 3; 10 şi 4

13. La 200 mL soluție de acid clorhidric 0,1 m se adaugă 400 mL de soluție de hidroxid de sodiu 0,01 m. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate.
R: 1,58

14. Din 3,65 g HCl s-au obținut 10 m^3 de soluție. Ce pH şi ce pOH are această soluție? Cum se va colora fenolftaleina în această soluție?
R: 5 şi 9

15. La ce temperatură va îngheța o saramură care conține 29,25 g NaCl dizolvate în 300 g apă dacă gradul de disociere al sării este de 0,8?
R: $-5{,}58\ ^oC$

Notă

Pentru rezolvarea exercițiilor 7 şi 8 din prezenta unitate de învățare se utilizează informațiile cuprinse în tabelele 5.1, 5.2 şi 5.4 şi următorul **algoritm:**

1. se identifică natura substanței (electrolit):
   a. este acid?
   b. este hidroxid (bază)?

2. se apreciază tăria electrolitului
   a. este acid tare?
   b. este acid slab?
   c. este hidroxid (bază) tare?
   d. este hidroxid (bază) slab(ă)?
3. se calculează concentrația protonilor $[H^+]$ respectiv concentrația ionilor hidroxid $[HO^-]$
   a. pentru acizii tari: $[H^+] = C_n$
   b. pentru acizii slabi: $\left[H^+\right] = \sqrt{K_b C_m}$
   c. pentru baze tari: $[HO^-] = C_n$
   d. pentru baze slabe: $\left[HO^-\right] = \sqrt{K_b C_m}$
4. se calculează valoarea pH-ului:
   $pH = - \lg [H^+]$ respectiv: $[H^+] = 10^{-pH}$
5. se calculează valoarea pOH-ului:
   $pOH = - \lg [OH^-]$ respectiv: $[OH^-] = 10^{-pOH}$
6. se aplică relația:
   $pH + pOH = 14$
7. se stabileşte relația dintre concentrația normală, C_n şi concentrația molară C_m:

   $C_n = a \cdot C_m$

   unde a reprezintă:
   - numărul de atomi de hidrogen din molecula acidului **sau**
   - numărul de grupări hidroxid din molecula bazei.

Unitatea de învățare nr. 6
METALE

Introducere

Metalele, substanțe simple, cu proprietăți fizice, mecanice, electrice, etc., specifice au largi utilizări în toate domeniile activității sociale şi economice.

Pentru aprecierea şi evaluarea metalelor este bine să cunoaştem şi modalitățile de obținere şi de purificare a lor.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- definești metalele;
- definești procesele industriale de preparare şi de purificare a metalelor. Compararea acestor procese din punct de vedere al eficienței şi al prețului de cost;
- precizezi caracterul chimic al metalelor;
- clasifici metalele în funcție de reactivitatea chimică;
- transformi în ecuații chimice proprietățile chimice ale metalelor;
- efectuezi calcule stoechiometrice referitoare la proprietățile chimice ale metalelor;
- explici implicațiile produşilor secundari de la prepararea, purificarea şi utilizarea metalelor asupra mediului.

Cuprins

6.1. Considerații generale 47
6.2. Metode generale de obținere a metalelor 47
6.3. Purificarea metalelor 48
6.4. Proprietățile fizico-chimice ale metalelor 50
6.4.1. Proprietăți fizice 50
6.4.2. Proprietăți mecanice 51
6.4.3. Proprietăți chimice 51
6.5. Să ne reamintim 55
6.6. Rezumat 55
6.7. Autoevaluare 55
6.8. Exerciții şi probleme 56

6.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Metalele sunt substanțe simple (elementare), solide la temperatura obișnuită, cu excepția mercurului care este lichid la această temperatură, cristalizate în rețele compacte.

Ele se deosebesc de celelalte substanțe simple printr-o serie de proprietăți ca: luciu metalic, proprietatea de a absorbi lumina, sunt insolubile în dizolvanți comuni dar se dizolvă în metale formând aliaje. Prezintă conductibilitate termică şi electrică şi proprietăți mecanice specifice (plasticitate, maleabilitate, ductilitate, tenacitate etc.).

Atomii metalelor au un număr mic de electroni (1...4) pe ultimul strat electronic, cu excepția bismutului care are 5 electroni pe ultimul strat electronic.

Proprietățile metalelor sunt determinate de un tip special de legătură care se stabileşte între atomii dintr-o rețea metalică, numită legătură metalică.

6.2. METODE GENERALE DE OBȚINERE A METALELOR

Aproximativ 30 de elemente chimice se găsesc în natură în stare liberă. Se pot aminti O_2, N_2, C, S, gazele aerogene iar dintre metale ruteniul, rodiu, paladiu, osmiu, iridiu, platina (metalele platinice), aur, argint, uraniu şi în măsură mai mică cupru, mercur, bismut. În această stare, metalele se află dispersate, în cantități, unele, relativ mici.

Celelalte metale se găsesc în natură sub formă de compuşi numiți *minerale* care sunt componente ale minereurilor. Amestecul de minerale, rentabil pentru exploatare industrială, se numeşte *minereu*. Minereurile se pot clasifica după origine sau după compoziția lor chimică, Tabelul 6.1.

Minereul conține unul sau mai multe minerale utile amestecate cu alte minerale, fără valoare industrială, care constituie *sterilul* sau *ganga*. Pentru prepararea metalelor, minereurile se prelucrează în scopul îmbogățirii în mineralul util. Tehnicile aplicate sunt diferite: flotație, amalgamare, cianurare etc.

În toți compuşii lor, metalele se află în stări de oxidare pozitivă. Obținerea propriu zisă a metalelor constă în ***reducerea*** acestor ioni, M^{z+}, la metalul elementar, M^0:

$$M^{z+} + ze^- \longrightarrow M^0.$$

Tabelul 6.1. *Tipuri reprezentative de minereuri*

Minereu de:	**Exemplu Formulă chimică şi denumire**
Halogenuri	$NaCl$ (sare gemă), KCl (silvină) CaF_2 (fluorină), Na_3AlF_6 (criolit), $KCl \cdot NaCl$ (silvinit)
Oxizi şi hidroxizi	Cu_2O (cuprit), α-Al_2O_3 (corindon), $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (bauxită), α-Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit), $Mg(OH)_2$ (brucit), SnO_2 (casiterit), Bi_2O_3 (silenit)
Azotați	$NaNO_3$ (salpetru de Chile), KNO_3 (salpetru de India - silitră), $Ca(NO_3)_2$ (salpetru de Norvegia)

Minereu de:	**Exemplu Formulă chimică şi denumire**
Sulfuri	PbS (galenă) ZnS (blenda), CuS (covelina), HgS (cinabru), FeS_2 (pirita)
Carbonați	$CaCO_3$ (calcit), $FeCO_3$ (siderit), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomit), $Cu_2CO_3(OH)_2$ (malachit), $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ (azurit), $PbCO_3$ (ceruzit)
Sulfați	$BaSO_4$ (baritina), $PbSO_4$ (anglezit), $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (ghips)

Știința care studiază metodele de preparare, de purificare şi de prelucrare a metalelor se numeşte *metalurgie*. În funcție de condițiile de reducere respectiv de natura compuşilor care se reduc, de reducătorii utilizați, de temperatura şi de presiunea de lucru se disting trei procedee de obținere a metalelor:

- procedeul pirometalurgic
- procedeul hidrometalurgic
- procedeul electrometalurgic

Procedeul pirometalurgic, de reducere pe cale uscată, este procedeul prin care se reduc oxizii, halogenurile, sulfurile ş.a. cu diferiţi reducători (C, CO, carburi, H_2, hidruri, metale) la temperaturi ridicate:

$$2\ ZnS + 3O_2 \xrightarrow{\text{prăjire}} 2\ ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + H_2 = Zn + H_2O$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

$$Fe_2O_3 + 2\ Al = 2\ Fe + Al_2O_3$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

Procedeul de reducere pirometalurgică, cu metale, se numeşte *metalotermie* (aluminotermie, ferotermie).

Procedeul hidrometalurgic este procedeul prin care mineralele greu solubile în apă se transformă în compuşi solubili, din care metalele se obţin prin reducerea cationilor cu diferiţi agenţi reducători (metale, aldehidă formică, $SnCl_2$, $FeSO_4$, H_2O_2 ş.a.) sau pe cale electrolitică.

$$Bi_2O_3 + 6\ HCl = 2\ BiCl_3 + 3\ H_2O$$

$$2\ BiCl_3 + 3\ SnCl_2 = 2\ Bi + 3\ SnCl_4$$

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$$

Reducerea hidrometalurgică cu alte metale se numeşte *cementare*.

Procedeul electrometalurgic este procedeul prin care reducerea cationilor metalici se realizează electrolitic.

Cantitatea teoretică, **m**, de metal cu masa atomică **A** şi număr de oxidare **z**, care se poate obţine la catod depinde de intensitatea curentului continuu aplicat, **I**, (A) şi de durata procesului, **t**, (s) conform cu *Legea electrolizei (Legea lui Faraday)*. Se notează cu **k**, raportul A/zF şi se denumeşte echivalent electrochimic al metalului:

$$m = k \cdot I \cdot t = \frac{A}{zF} \cdot I \cdot t\,, \qquad <m> = [g], \qquad F = 96489\ C \cong 96500\ C$$

Obţinerea metalelor pe cale electrolitică se face cel mai adesea cu electrolit în topitură. Acest tip de electroliză, numit *electroliză ignee*, reprezintă metoda curentă de obţinere a acelor metale care nu se pot obţine prin reducerea oxizilor lor prin alte metode.

Depunerea electrolitică sau *electrodepunerea metalelor* este utilizată în practică cu două finalităţi: (a) obţinerea şi rafinarea metalelor din soluţii şi (b) acoperiri ale materialelor metalice sau nemetalice cu un strat subţire de metal(e).

Randamentul de material, η, se calculează cu relaţia:

$$\eta = \frac{\text{masa practica}}{\text{masa teroretica}} \cdot 100\%\,.$$

6.3. PURIFICAREA METALELOR

Prin procedeele amintite, metalele se obţin în stare impură (brută). Purificarea se realizează prin afinare şi prin rafinare.

Afinarea este operaţia prin care se obţin metalele pure şi *rafinarea* operaţia prin care se obţin metale de înaltă puritate (99,999%). Alegerea procedeelor de purificare este determinată de natura metalelor, de gradul de puritate dorit, de natura impurităţilor, ţinând seama că orice procedeu de

purificare avansată este foarte scump. Afinarea se realizează prin procedee pirometalurgice ca: oxidarea, cupelația, dezoxidarea, licuația, segregația, diluarea etc.

Prin *oxidare* se îndepărtează impuritățile metalice mai active din metale mai puțin active. Cu cât diferența de "noblețe" dintre metalul de bază şi impurități este mai mare, cu atât purificarea se realizează mai uşor. Aşa se poate purifica de exemplu cupru de zinc şi de fier, plumbul de zinc, de stibiu sau de arsen.

Cupelația este operația de purificare a metalelor nobile (argint, aur) prin oxidarea impurităților cu oxigenul dintr-un curent de aer cald. Oxizii volatili rezultați prin oxidare sunt antrenați de curentul de aer iar cei nevolatili sunt absorbiți de pereții cupelei (formată din material refractar, poros) sau formează zgura care se acumulează la suprafața metalului afinat.

Dezoxidarea se aplică pentru purificarea metalelor impurificate cu proprii oxizi. Pentru dezoxidare se utilizează substanțe "avide" de oxigen (C, CaC_2, P_4, Mg) care au rolul de a reduce metalul din oxid. Noul oxid format se separă la suprafața metalului topit sub formă de zgură. Oțelul se dezoxidează cu cocs, aluminiu, ferosiliciu, silicomangan ş.a.

Licuația este operația de purificare prin încălzire treptată, aplicată metalelor brute cu condiția ca metalul de purificat să aibă punct de topire mai scăzut decât impuritățile. Plumbul brut conține şi zinc, stibiu, cupru; prin încălzire la 340-360 ^oC plumbul se topeşte iar impuritățile nu.

Segregația este operația de purificare a metalelor prin cristalizare fracționată. Metalul brut topit se răceşte selectiv. Aşa se purifică aurul şi argintul de impuritățile de zinc sau plumb.

Diluarea constă în micşorarea conținutului de impurități prin adăugarea controlată de metal pur în metalul topit.

Dintre procedeele de rafinare se pot aminti: distilarea, disocierea termică, disproporționarea, electroliza, topirea zonală.

Distilarea se aplică pentru rafinarea metalelor cu puncte de topire scăzute: mercur, potasiu, rubidiu, calciu, stronțiu, bariu, zinc, plumb ş.a. Operația se efectuează în vid sau în atmosferă inertă.

Prin *disociere termică* se obțin metale de înaltă puritate. În acest scop, metalul de purificat, din metalul brut, se transformă într-un compus volatil (hidrură, oxid, halogenură, carbonil) care se descompune uşor prin încălzire. Operația se efectuează în vid. Procedeul de disociere termică a iodurilor volatile de titan, zirconiu, hafniu, vanadiu, niobiu, lantan se numeşte *procedeul van Arkel şi de Boer.*

Disproporționarea este operația de purificare a unor metale (aluminiu, galiu, indiu, germaniu, iridiu) ale căror halogenuri au proprietatea de a reacționa, la temperaturi ridicate, cu metalul formând sub-halogenuri care se descompun la temperatură scăzută în metalul extrapur şi halogenură în forma superioară de valență:

$$2\ AlCl_3 + Al_{brut} \xrightarrow{t^oC} 3\ AlCl_2 \xrightarrow{răcire} Al_{pur} + 2\ AlCl_3.$$

Electroliza este atât o operație de obținere a metalelor cât şi una de rafinare a lor. În scopul rafinării, metalul brut are rol de anod în celula de electroliză, catodul poate fi metalul pur sau grafitul şi electrolitul, o sare solubilă a metalului supus rafinării. Se rafinează electrolitic cuprul, aluminiul, argintul, aurul, nichelul, cobaltul ş.a.

În cazul rafinării cuprului, baia de electroliză conține o soluție apoasă de ioni Cu^{2+} în care se petrec următoarele echilibre de disociație electrolitică:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + HO^-$$

Reacțiile care au loc la electrozi sunt:

(+) $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu^0$

(–) $2\ HO^- - 2\ e^- \rightarrow 2\ HO^0$; $\quad 2\ HO = H_2O + O$; $\quad O + Cu_{brut} = CuO$ + impurități.

Ionii care nu participă direct la procesele de electrod sunt implicați în reacțiile:

$$2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2SO_4$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Prin electroliză se constată că metalul de rafinat aflat în materialul brut, se transformă prin oxidare anodică într-un compus solubil şi se obține în stare pură prin reducerea catodică a ionilor metalici.

Topirea zonală este o metodă de rafinare bazată pe principiul extracției solid-lichid datorată solubilității diferite a impurităților in metalul lichid fata de cel solid.

6.4. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE METALELOR

6.4.1. Proprietăți fizice

Metalele sunt substanțe solide la temperatură obişnuită, cu excepția mercurului care este lichid la această temperatură.

Majoritatea metalelor cristalizează în forme de simetrie înaltă, cu structurile cele mai compacte.

Unele metale cristalizează în mai multe sisteme de cristalizare având puncte fixe de trecere dintr-o formă în alta. Aceste metale prezintă fenomenul de *alotropie* iar transformările, reversibile, se numesc *enantiotrope*:

$$\underset{cci}{\alpha\ Fe} \xrightarrow{906^oC} \underset{cfc}{\gamma\ Fe} \xrightarrow{1401^oC} \underset{cci}{\delta\ Fe} \xrightarrow{1530^oC} Fe_{topit}$$

$$\underset{cfc}{\alpha\ Sn} \xrightarrow{13,2^oC} \underset{tetragonal}{\beta\ Sn} \rightleftharpoons \underset{rombic}{\gamma\ Sn}$$

unde: *cci* - sistem cubic centrat intern şi *cfc* - sistem cubic cu fețe centrate.

Rețele de simetrie mai redusă, mai rar întâlnite, prezintă indiu (pătratic), staniu (romboedric), germaniu, plumb (tetragonal).

Punctele de topire şi de fierbere ale metalelor se înscriu într-o plajă largă, între valorile caracteristice mercurului, respectiv cele ale wolframului: Mercurul are punctul de topire de –38,84 ^oC şi punctul de fierbere de 357 ^oC iar wolframul are punctul de topire de 3410^oC şi punctul de fierbere de 5930 ^oC. În mod obişnuit metalele care au temperaturi de topire sub 1000 ^oC se numesc *metale uşor fuzibile* (metalele alcaline, alcalino-pământoase, metalele pământoase, germaniu, staniu, plumb, bismut, zinc, cadmiu, argint) iar cele ale căror temperaturi de topire sunt peste 1000 ^oC se numesc *metale greu fuzibile* sau *metale refractare*.

Prin răcirea ultrarapidă a topiturilor de metale se obțin metalele în stare amorfă denumite *sticle metalice*.

Sticlele sunt materiale amorfe obținute prin răcirea fără cristalizare a unei topituri. Dacă materialele sunt de natură metalică (metale sau aliaje) se numesc sticle metalice.

Starea solidă cristalină a metalelor se obține prin *răcirea lentă* a topiturilor lor. Inițial se formează germeni de cristale care cresc apoi în timp. Prin *răcirea rapidă*, cu 10^5-10^{10} $^oC/s$, a topiturii unui metal se împiedică formarea germenilor de cristalizare precum şi creşterea acestora şi se creează condițiile obținerii metalelor în stare amorfă, adică a sticlelor metalice.

Trăsătura predominantă a sticlelor metalice este dezordinea în aranjamentul atomilor. Forma amorfă a metalelor a fost evidențiată în 1960 de P. Duwez, prin răcirea ultrarapidă a aliajului aurului cu 20% Si şi numai peste 10 ani au apărut primele stații pilot pentru obținerea metalelor amorfe.

Densitatea metalelor, exprimată în g/cm^3, este cuprinsă între 0,53 pentru litiu şi 22,65 pentru iridiu. Metalele cu densitatea mai mică de 5 g/cm^3 se numesc *metale uşoare* (metalele alcaline,

metalele alcalino-pământoase, aluminiu, scandiu, ytriu, titan) iar cele cu densitate mai mare de 5 g/cm^3 se numesc *metale grele*.

Majoritatea metalelor, în stare compactă, sunt albe-cenuşii, adică absorb proporţional toate componentele luminii albe. Puţine metale, în stare compactă, sunt colorate: aurul – galben auriu, cuprul – roşu arămiu, plumbul – alb cu reflexe albăstrui, bismutul – alb cu reflexe roz, sodiul – alb cu reflexe gălbui ş.a. În stare de pulbere, metalele au culoarea cenuşiu închis până la negru cu excepţia aurului care este galben, a cuprului care este roşiatic spre negru, a aluminiului şi a magneziului care sunt argintii. În stare compactă - şi unele numai în tăietură proaspătă - metalele prezintă luciu metalic şi sunt opace, datorită structurii lor cu electroni liberi care reflectă radiaţia luminoasă şi o transformă în căldură.

6.4.2. Proprietăţi mecanice

Duritatea este proprietatea metalelor de a opune rezistenţă la zgâriere sau la pătrunderea unui vârf ascuţit în masa lor.

Duritatea se măsoară prin deformarea permanentă şi se exprimă în unităţi Brinell, Vickers, Rockewell sau în scara mineralogică a lui Mohs, în care talcului i s-a atribuit duritatea 1 şi diamantului duritatea 10, celelalte minerale având durităţi intermediare. În funcţie de duritate, metalele se clasifică în metale moi (metalele alcaline, alcalino-pământoase, staniu, plumb, zinc, bismut) şi metale dure (crom, mangan, cobalt, reniu, osmiu ş.a.).

Majoritatea metalelor, sub acţiunea forţelor exterioare, se pot deforma elastic (reversibil) prin modificarea distanţelor dintre atomii reţelei cristaline sau plastic (permanent) prin deplasarea unor părţi ale cristalelor din reţea în raport cu altele. *Rigiditatea* este proprietatea metalelor de a opune rezistenţă la deformare.

Plasticitatea este proprietatea metalelor şi a aliajelor de a fi prelucrate fără a se fisura sau fără a se sfărâma, păstrându-şi deformaţia şi după încetarea acţiunii forţelor exterioare. Aurul este cel mai plastic metal, urmat fiind de argint, platină, magneziu, aluminiu, plumb, staniu, niobiu, tantal, hafniu, cupru. Metalele crom, titan, α-mangan, zincul tehnic, germaniu, osmiu, ruteniul, iridiu nu pot fi prelucrate sub presiune şi se numesc *metale casante*.

Maleabilitatea este proprietatea metalelor şi a aliajelor de a putea fi prelucrate prin tragere în foi prin operaţia numită *laminare.* Din aur, argint, aluminiu, platină, cupru, nichel şi tantal se pot trage foiţe cu grosimea de câţiva microni.

Ductilitatea este proprietatea metalelor şi a aliajelor de a fi trase în fire, în operaţia numită *trefilare*. Cele mai ductile metale sunt aurul, argintul, platina, nichelul şi tantalul. Dintr-un gram de aur, respectiv un gram de argint se pot trage fire cu lungimea de 2000 m, respectiv 1800 m. Plumbul este un metal maleabil dar foarte puţin ductil.

Tenacitatea este proprietatea metalelor de a opune rezistenţă la rupere.

6.4.3. Proprietăţi chimice

Elementele grupelor 1…12 ale sistemului periodic, unele elemente din grupele 13, 14, 15, lantanoidele şi actinoidele sunt metale.

Metalele sunt alcătuite din atomi care conţin un număr mic de electroni pe ultimul strat electronic. Datorită acestei structuri atomii metalelor au energie de ionizare mică şi afinitate pentru electroni mică, adică atomii metalelor se caracterizează prin valori mici ale electronegativităţii relative. Comportarea chimică a atomilor de metal se caracterizează prin tendinţa atomilor de a ceda electroni (de ***a se oxida***) şi de a se transforma în cationi metalici, manifestând ***caracter reducător***:

$$M^o - ze^- \xrightarrow{\text{oxidare}} M^{z+}$$

Capacitatea atomilor metalici de a se transforma în ioni este diferită şi se exprimă prin valoarea potențialului standard de oxidare, E_{ox}^{0}. În tabele este de obicei prezentat potențialul standard de reducere a metalelor care este egal şi de semn contrar cu potențialul standard de oxidare. După valoarea potențialului standard metalele se pot clasifica în ***metale comune*** şi în ***metale nobile***:

	Li, K, Ba, ..., Fe, Ni, Sn, Pb ...	H	Cu, Ag, Sb, Hg, …, Pt, Au
	metale comune (active)		metale nobile (pasive)
$E^{0, red}$	< 0	0	> 0

În Tabelul 6.2 sunt prezentate valorile potențialelor standard corespunzătoare reducerii ionilor cu formarea atomilor metalici. Aceste valori sunt corelate cu principalele caracteristici chimice ale metalelor.

Metalele reacționează cu substanțe **elementare** (simple), astfel cu:

a) *Hidrogenul* şi se formează hidruri. Hidrurile metalelor alcaline şi alcalino-pământoase sunt compuşi ionici care conțin ionul negativ de hidrogen, hidrură, H^-:

$Na + H_2 = 2\ NaH$ $Ca + H_2 = CaH_2$

Hidrurile metalelor pământoase, hidrura de staniu, hidrura de plumb şi hidrura de bismut sunt compuşi covalenți şi se obțin de obicei prin metode indirecte.

Hidrurile metalelor tranziționale sunt hidruri interstițiale.

b) *Oxigenul* şi se formează oxizii corespunzători:

$2\ Zn + O_2 = 2\ ZnO$ $2\ Hg + O_2 = 2\ HgO$
$4\ Al + 3\ O_2 = 2\ Al_2O_3$ $2\ Pb + O_2 = 2\ PbO$

Dacă reacționează metalele alcaline se obțin superoxizi sau peroxizi:

$2\ K + 2\ O_2 = K_2O_4$ K–O–O–O–O–K, superoxid de potasiu
$2\ Na + O_2 = Na_2O_2$ Na–O–O–Na, peroxid de sodiu

c) *Halogenii* formând halogenuri metalice:

$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$ $Pt + 2\ Cl_2 = PtCl_4$ $Au + 3\ Cl = AuCl_3$
$2\ Fe + 3\ Cl_2 = 2\ FeCl_3$ $2\ Al + 3\ Cl_2 = 2\ AlCl_3$

Aurul reacționează numai cu halogenii în stare atomică:

Halogenurile metalice sunt halogenuri ionice sau parțial covalente, în funcție de natura metalului.

d) *Sulful* şi formează sulfuri metalice:

$Fe + S = FeS$ $Hg + S = HgS$ $2\ Na + S = Na_2S$ $2\ Al + 3\ S = Al_2S_3$

Reacția mercurului cu sulful, cu formarea sulfurii mercurice, se desfăşoară cu viteză convenabilă la temperatura camerei prin simplă frecare şi se utilizează la îndepărtarea mercurului accidental împrăştiat.

e) *Azotul* cu unele metale formează azoturi (nitruri) stoechiometrice iar cu altele formează azoturi interstițiale:

$3\ Ca + N_2 = Ca_3N_2$ $6\ Li + N_2 = 2\ Li_3N$

f) Multe metale reacționează cu *fosforul, carbonul, siliciul şi cu borul*, formând compuşii corespunzători, de obicei interstițiali. Asemenea reacții se întâlnesc în tratamentele termochimice ale metalelor.

Tabelul 6.2. *Potenţiale standard de reducere şi proprietăţi chimice ale unor metale*

M^{z+}/M^0	E_{red}^0 [V]	Stare naturală	Reacţionează cu H^+ din…	Oxidabilitate	Proprietăţile oxizilor
Li^+/Li	-3,030	Nu se găsesc în stare nativă	Apă, acizi la rece	Uşor, în aer, la temperatura camerei	Oxizii se reduc greu
Cs^+/Cs	-2,914				
Rb^+/Rb	-2,930				
K^+/K	-2,925				
Ba^{2+}/Ba	-2,900				
Sr^{2+}/Sr	-2,890				
Ca^{2+}/Ca	-2,870				
Na^+/Na	-2,713				
Mg^{2+}/Mg	-2,370		Apă la cald, acizi diluaţi	În aer, la temperatură ridicată	
Be^{2+}/Be	-1,850				
Al^{3+}/Al	-1,660				
V^{2+}/V	~ -1,20		Acizi diluaţi, la temperatura obişnuită		Oxizii se reduc relativ greu
Mn^{2+}/Mn	-1,190				
Zn^{2+}/Zn	-0,763				
Cr^{3+}/Cr	-0,740				
Fe^{2+}/Fe	-0,440	Rar în stare nativă			
Cd^{2+}/Cd	-0,402				
Ti^{3+}/Ti	-0,370				
Co^{2+}/Co	-0,280				
Ni^{2+}/Ni	-0,230		Acizi, la cald		
Sn^{2+}/Sn	-0,136				
Pb^{2+}/Pb	-0,126				
H^+/H	**0,000**				
Cu^{2+}/Cu	+0,337	Adesea în stare nativă	Acizi oxidanţi (mai uşor în prezenţa O_2), Amestecuri oxidante de acizi, la cald sau în topitură	Nu se oxidează în aer	Oxizii se reduc uşor
Ru^{2+}/Ru	+0,450				
Hg_2^{2+}/Hg	+0,792				
Ag^+/Ag	+0,799				
Rh^{3+}/Rh	~ +0,80	În general în stare nativă			
Os^{2+}/Os	+0,850				
Hg^{2+}/Hg	+0,854				
Pd^{2+}/Pd	+0,987				
Pt^{2+}/Pt	~ +1,20				
Au^{3+}/Au	+1,410				

g) Metalele pot reacţiona cu alte *metale* formând combinaţii intermetalice care se pot întâlni în unele tipuri de aliaje.

Metalele reacţionează şi cu substanţele **compuse** anorganice: apa, acizi, hidroxizi alcalini şi săruri şi/sau cu unele substanţe organice.

Un metal (caracterizat de un potenţial standard de reducere E^0) poate reacţiona cu specii mai puţin active (cu potenţial standard de reducere mai mare), înlocuindu-le din compuşi.

a) În reacţia cu *apa*, cu degajare de hidrogen, vor reacţiona numai metalele active ($E^0_M < 0$) iar viteza de reacţie depinde de temperatură. Nu reacţionează cu apa metalele care au potenţialul standard de reducere pozitiv.

Metalele alcaline şi unele metale alcalino-pământoase reacţionează violent cu apa la temperatura camerei cu formare de hidroxizi şi hidrogen. Aceste metale se păstrează sub petrol:

$$2\ Na + 2\ HOH = 2\ NaOH + H_2 \qquad Ca + 2\ HOH = Ca(OH)_2 + H_2$$

Alte metale reacționează cu apa numai la temperaturi ridicate formând hidroxizii corespunzători, greu solubili în apă, din acest motiv reacția este limitată:

$$Mg + 2\ H_2O = Mg(OH)_2 + H_2 \qquad 2\ Al + 6\ H_2O = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2$$

Fierul înroşit reacționează cu vaporii de apă, rezultând oxid feroferic:

$$3\ Fe + 4\ H_2O = Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

b) Metalele active înlocuiesc protonii şi din *acizi*, formând săruri şi hidrogen:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \qquad Zn + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Metalele puțin active (nobile) reacționează numai cu acizi oxidanți (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$) sau cu amestecuri de acizi, formând săruri, produsul de reducere al acidului şi apă:

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$
$$Au + 3\ HCl + HNO_3 = AuCl_3 + NO + 2\ H_2O$$
apă regală

c) O serie de metale ca Zn, Al, Sn, Pb, Al, Cr reacționează, în topitură sau în soluție, cu *hidroxizi alcalini*, cu formare de săruri şi hidrogen. Metalele care pot reacționa şi cu acizii şi cu bazele prezintă *caracter amfoter:*

$$Zn + 2\ NaOH \xrightarrow{t^oC} Na_2ZnO_2 + H_2 \qquad Zn + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$
zincat de sodiu **tetrahidroxozincat de sodiu**

d) Metalele mai active pot deplasa din *sărurile* lor metalele mai puțin active:

$$3\ CuCl_2 + 2\ Al = 3\ Cu + 2\ AlCl_3 \qquad Hg(NO_3)_2 + Cu = Hg + Cu(NO_3)_2$$

e) Metalele alcaline şi alcalino-pământoase pot reacționa cu *amoniacul lichid*:

$$2\ Na + 2\ NH_3 = 2\ NaNH_2 + H_2 \qquad 2\ Na + 2\ NaNH_2 = 2\ Na_2NH + H_2$$
amidură de sodiu **imidură de sodiu**

$$2\ Na + 2\ Na_2NH = 2\ Na_3N + H_2$$
azotură de sodiu

f) Metalele pot reacționa şi cu *compuşi organici*: alcooli, acizi carboxilici, derivați halogenați.

Metalele alcaline reacționează cu *alcoolii* şi cu *fenolii* formând compuşi ionici, alcoxizi sau fenoxizi şi hidrogen:

$$2\ Na + 2\ C_2H_5OH = 2\ C_2H_5ONa + H_2 \qquad 2\ Na + 2\ C_6H_5OH = 2\ C_6H_5ONa + H_2$$
etoxid de sodiu **fenoxid de sodiu**

Metalele active reacționează cu *acizii carboxilici* cu formare de săruri (carboxilați metalici) şi hidrogen. Sărurile acizilor graşi cu metale se numesc săpunuri:

$$2\ CH_3COOH + Zn = (CH_3COO)_2Zn + H_2$$
acid acetic **acetat de zinc**

$$2\ CH_3(CH_2)_{16}COOH + 2\ Na = 2\ CH_3(CH_2)_{16}COONa + H_2$$
acid stearic **stearat de sodiu (săpun)**

Magneziul reacționează cu *derivați halogenați* formând compuşi organo-magnezieni, intermediari prețioşi în sintezele organice:

$$CH_3CH_2I + Mg = CH_3CH_2MgI$$
iodetan **iodură de etilmagneziu**

Prin sinteză electrochimică se pot obține şi alți compuşi organo-metalici cum sunt: aditivul antidetonație numit tetraetilplumb, $(C_2H_5)_4Pb$, aditivul pentru arderea fără fum a păcurii numit ferocen, $Fe(C_2H_5)_2$ etc.

Metalele au în structura lor orbitali electronici vacanți putând astfel funcționa în substanțe complexe ca acceptori ai uneia sau a mai multor perechi de electroni. Pe această proprietate se bazează calitatea de catalizator a unor metale cum sunt platina, paladiul, nichelul ca şi proprietatea lor de adsorbanți pentru monoxidul de carbon şi pentru alte gaze toxice.

6.5. SĂ NE REAMINTIM

- Metalele sunt alcătuite din atomi cu număr mic de electroni (1-4) pe ultimul strat electronic.
- Metalele sunt substanțe solide, cristalizate la temperatura obişnuită. Excepție face mercurul care este lichid la temperatura obişnuită.
- Sticlele metalice sunt metale în stare amorfă şi se obțin prin răcire rapidă, cu 10^5-10^9 °C/s a topiturilor de metal, prin tehnici specifice.
- Majoritatea metalelor se găsesc în natură sub formă de compuşi – minerale – din care se prepară prin reducere $M^{Z+} + ze^- \rightarrow M^0$.
- Reducerea se poate realiza prin procedeul pirometalurgic, hidrometalurgic, electrometalurgic.
- Purificarea metalelor se realizează prin afinare şi rafinare.
- Comportarea chimică a atomilor de metal se caracterizează prin tendința acestora de a ceda electroni (adică se oxidează) şi de a se transforma în ioni pozitivi (cationi), manifestând caracter reducător. $M^0 - ze^- \rightarrow M^{Z+}$.
- Metalele cu potențial standard de reducere negativ se numesc metale active (comune), iar cele cu potențial standard de reducere pozitiv se numesc metale pasive (nobile).

6.6. REZUMAT

Metalele se găsesc, cu precădere în natură, sub formă de compuşi. Se prepară din aceşti compuşi, prin metoda reducerii, folosind diferite procedee în funcție de condițiile de lucru.

Metalele prezintă proprietăți fizice, mecanice, electrice, magnetice etc., specifice, proprietăți care determină şi utilizarea lor.

Din punct de vedere chimic, toate metalele au proprietatea de a se oxida (atomii lor cedează electroni) prezentând caracter reducător. Caracterul chimic al metalelor este apreciat prin potențialul standard de reducere, exprimat în volți, este prezentat în Tabelul 6.2. Metalele cu potențial standard de reducere negativ se numesc metale comune, iar cele cu potențial standard de reducere negativ se numesc metale nobile. Despre această comportare a metalelor se va discuta în unitatea de învățare nr. 7, Coroziunea.

6.7. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti metalele, reacția de reducere, reacția de oxidare, sticlele metalice.
  - ❑ Să transpui în ecuații chimice proprietățile chimice ale metalelor.
  - ❑ Să clasifici metalele în metale active şi metale puțin active.
  - ❑ Să aplici legile electrolizei în calcule privind obținerea metalelor şi în

calcule de randament.

- ❑ Să identifici sursele de poluare şi poluanţii specifici fenomenelor din această unitate de învăţare.
- ❑ Să rezolvi problema 7 de la sfârşitul unităţii de învăţare.

6.8. EXERCIŢII ŞI PROBLEME

1. Ce sunt metalele active? Daţi exemple de două metale active care nu se pasivează şi două metale active pasivabile.

2. Utilizând ca materie primă azotatul de cupru, indicaţi ce procedee tehnologice se pot utiliza pentru a obţine cupru metalic.

3. Se poate obţine fier prin reducerea oxizilor cu hidrogen? De ce nu se practică acest proces pe scară industrială?

4. Se poate depune argint metalic pe un suport de fier prin procedee hidrometalurgice? Dar fier pe cupru?

5. Un şurub este din oţel iar altul este din acelaşi oţel acoperit galvanic cu crom (este cromat). Pot fi utilizate aceste şuruburi în mediu de acid sulfuric?

6. Aveţi de transportat leşie de hidroxid de sodiu. Veţi alege un recipient de:
   a) zinc; b) cositor; c) oţel? Explicaţi răspunsul

7. Cât timp a durat electroliza unei soluţii de $AgNO_3$ dacă, folosind un curent de 15A, s-au obţinut 16,2 g Ag? Specificaţi care sunt ecuaţiile procesului electrolitic.
   R: 965 s

8. Folosind un curent de 10 A, timp de o oră, dintr-o soluţie de $CuSO_4$ s-au separat 10 g Cu. Să se reprezinte ecuaţiile proceselor electrochimice şi să se determine randamentul de material cu care s-a lucrat.
   R: 83,75%

9. S-au dezagregat 42,35 g aliaj Au-Zn. Aurul a fost total separat electrolitic, utilizând un curent de 15 A, timp de 16 min şi 5s. Ce compoziţie procentuală avea aliajul? Se va exprima rezultatul în procente de masă şi în procente molare. (A_{Au}=197, z = 3)
   R: 23,26% Au; 76,74% Zn; 9,09% Au; 90,91% Zn

10. Calculaţi randamentul de material cu care s-a efectuat electroliza unei topituri de NaCl dacă, utilizând un curent de 28,95 A, timp de 20 min, s-au obţinut 6,624 g Na.
    R: 80%

11. O suprafaţă metalică de 300 cm^2 trebuie argintată cu un strat de 0,015 mm grosime. Cât trebuie să dureze electroliza unei soluţii de $AgNO_3$, sub un curent de 0,5 A şi la un randament de 88%? (ρ_{Ag} = 10,5 g/cm^3).
    R: 9595,16 s

12. Argintul din 50 mL soluţie de $AgNO_3$ a fost separat total prin electroliză folosind un curent de 10 A timp de 482,5 s. Se cere:
    a) molaritatea soluţiei de $AgNO_3$;

b) cum se va modifica masa unei plăcuțe de aluminiu introdusă în 30 mL din soluția de $AgNO_3$ dacă reacția se consideră totală;
c) cantitatea de HNO_3 2% care dizolvă o zecime din argintul separat.

R: 1 m; creşte cu 2,97 g; 21 g

13. Cuprul din 23,7 g aliaj Zn-Cu-Ag a fost redus electrolitic, utilizând un curent de 9,65 A, timp de 33 min şi 20 s iar Zn a reacționat integral cu 50 mL soluție HCl şi s-au degajat 1,2307 L H_2, măsurat la 27 ^oC şi 2 atm. Se cere:
    a) normalitatea soluției de HCl;
    b) volumul de soluție 0,5 m care se poate obține cu Ag din aliaj dacă transformarea argintului în $AgNO_3$ se realizează cu un randament de 80%;
    c) compoziția procentuală a aliajului.

    R: 4 n; 160 mL; 27% Cu; 27,43% Zn; 45,57% Ag

14. Ce cantitate de metal va reacționa cu acid clorhidric degajând 56 L H_2 (c.n.) dacă echivalentul metalului este E? Dați exemplu un metal care poate satisface condițiile problemei şi un metal care nu poate corespunde enunțului.

    R: 5 E grame

15. S-au supus analizei 2,5 g aliaj Al-Mg-Cu. Ştiind că raportul molar Al : Mg = 2 : 1 şi că pentru dezagregarea aliajului s-au folosit 80 mL HCl 2,5 n să se determine compoziția procentuală a aliajului.

    R: 54% Al; 24% Mg; 22% Cu

16. Tratând 14,75 g amestec de Fe, Al, Cu cu soluție de NaOH se obțin 6,72 L gaz (c.n.). Dacă se tratează aceeaşi cantitate de amestec cu HCl se obțin 8,96 L gaz (c.n.). Care este compoziția procentuală a amestecului şi care este volumul de soluție NaOH 1,5 n utilizat?

    R: 36,61% Al; 37,97% Fe; 25,42% Cu; 133,(3) mL

Unitatea de învățare nr. 7
METALE. COROZIUNE

Introducere

Metalele prezintă caracter reducător. Această proprietate se manifestă nu numai „în laborator", ci spontan, în mediile în care se găsesc materiale metalice (metale şi aliaje). Fenomenul se numeşte coroziune, este un fenomen nedorit, care produce pagube uriaşe. Fenomenul este însă studiat, se cunosc şi se aplică metode de protecție anticorozivă.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti procesul de coroziune;
- clasifici procesul de coroziune în funcție de condițiile de lucru (agent coroziv, suprafață corodată ş.a.);
- identifici metodele de protecție anticorozivă;
- evaluezi cantitativ procesul de coroziune;
- evaluezi cantitativ procesul de electroliză;
- să propui metode de păstrare a metalelor;
- să propui metode de utilizare a metalelor în diferite medii corozive

Cuprins

7.1. Coroziunea. Considerații generale 58
7.2. Protecția anticorozivă 60
7.2.1. Protecția anticorozivă prin tratarea mediului coroziv 60
7.2.2. Protecția anticorozivă prin modificarea compoziției şi structurii materialului 60
7.2.3. Protecția anticorozivă prin acoperirea suprafețelor 61
7.2.4. Protecția anticorozivă prin metode electrochimice 63
7.2.5. Prevenirea coroziunii prin proiectare 64
7.3. Să ne reamintim 64
7.4. Rezumat 64
7.5. Autoevaluare 64
7.6. Exerciții şi probleme 65

7.1. COROZIUNEA. CONSIDERAȚII GENERALE

Fenomenul de distrugere spontană a metalelor sau a aliajelor sub acțiunea agenților chimici, electrochimici sau microbiologici din mediu se numeşte *coroziune.*

Coroziunea este un fenomen nedorit care depinde de trei factori:

- natura materialului metalic (compoziție, structură, neomogenități, tensiuni);
- mediul coroziv (compoziție, concentrația elementelor active, temperatura, presiunea, viteza de curgere);
- interfața material metalic/mediu care dictează aspectele cinetice ale coroziunii şi poate influența tipul produşilor de reacție.

Există multe particularități ale fenomenelor de coroziune datorate celor trei factori anterior menționați; în funcție de domeniul de cercetare care se ocupă de acest fenomen (metalurgie, ştiința materialelor, electrochimie), există şi diferite tipuri de clasificări ale coroziunii:

1. După aspectul zonei corodate se disting două forme de coroziune:
   a) *coroziune generalizată* care afectează întreaga suprafață a metalului, uniform sau aproape uniform (oxidare anodică, dizolvare activă în acizi);
   b) *coroziune localizată* în care anumite zone de pe suprafața metalului se corodează cu viteză mai mare decât alte zone datorită unor neomogenități în material sau în mediu. Dacă gradul de concentrare al coroziunii localizate este foarte ridicat (suprafața corodată este foarte mică şi de obicei adâncimea de corodare este foarte mare) coroziunea se numeşte *în pitting* (în puncte); dacă extinderea este ceva mai mare coroziunea este *în zone* (în plăgi). În cazul aliajelor policristaline este posibilă *coroziunea intercristalină*, la limita de separare a grăunților, ducând la friabilizarea piesei. Dacă materialul piesei este supus unor tensiuni mecanice, pot rezulta fisuri conducând - în medii corozive - la "ruperi la oboseală". Acest tip de coroziune este numit *în crevase* sau *coroziune fisurantă*.
2. În funcție de natura agentului coroziv, procesul poate fi:
   a) *coroziune chimică* (coroziune uscată) datorată gazelor uscate la temperaturi ridicate;
   b) *coroziune electrochimică* (coroziune umedă) datorată soluțiilor de electroliți şi se explică pe seama funcționării pilelor galvanice;
   c) *coroziune microbiologică* datorată microorganismelor.

Din punct de vedere chimic, coroziunea reprezintă un proces de ***oxidare*** a unui metal:

$$M^0 \rightarrow M^{z+} + ze^-$$

Produsul de reacție, o combinație ionică a metalului, poate rămâne pe suprafața metalului sau poate părăsi suprafața metalului.

Aprecierea distrugerilor provocate de coroziune se poate face prin analiză macroscopică, cu ochiul liber sau cu lupa, cu microscopul metalografic, în control nedistructiv cu raze X sau cu ultrasunete.

Caracterizarea cantitativă a fenomenului de coroziune se face prin teste de laborator care permit calculul următoarelor mărimi:

- *viteza de coroziune* sau *indicele gravimetric* (*masic de coroziune*), v_{cor}, definită ca masa de material corodat (Δm) în unitatea de timp (t), pe unitatea de arie (S):

$$v_{cor} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad [g / m^2 h]$$

- *viteza de uzură* sau *indicele de penetrație*, notată cu v_u sau P_{mm}, care reprezintă adâncimea, exprimată în mm, până la care s-ar produce fenomenul de coroziune dacă materialul metalic cu densitatea ρ [kg/m^3] ar fi expus în mediu coroziv timp de un an (8760 ore):

$$P_{mm} = \frac{v_{cor} \cdot 8760}{\rho} \quad [mm / an].$$

7.2. PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ

Protecția împotriva coroziunii reprezintă totalitatea măsurilor care se iau pentru a proteja materialele metalice de acțiunea distructivă a mediului ambiant.

O clasificare a metodelor de protecție anticorozivă are în vedere factorul asupra căruia se acționează şi astfel se pot identifica:

(1) protecție anticorozivă prin tratarea mediului;
(2) protecție anticorozivă prin modificarea compoziției şi structurii materialului metalic;
(3) protecție anticorozivă prin acoperirea suprafețelor;
(4) protecție anticorozivă prin metode electrochimice;
(5) prevenirea coroziunii prin proiectare.

7.2.1. Protecția anticorozivă prin tratarea mediului coroziv

Tratarea mediului în scopul micşorării agresivității asupra materialelor metalice este un procedeu vast, cuprinzând metode de combatere a poluării mediului în general şi metode de tratare a mediilor parțial sau total închise.

Procedeele pentru tratarea unui mediu închis constau în îndepărtarea oxigenului şi a dioxidului de carbon şi folosirea inhibitorilor de coroziune.

Utilizarea inhibitorilor de coroziune în spații închise sau semiînchise, reprezintă o metodă eficientă de protecție anticorozivă împotriva mediilor agresive lichide sau gazoase.

Inhibitorii de coroziune sunt substanțe chimice care se adaugă mediului coroziv şi micşorează vitezele de coroziune prin încetinirea procesului anodic sau catodic, prin schimbarea naturii produşilor de coroziune sau prin schimbarea rezistenței ohmice a electrolitului.

Un număr mare de substanțe anorganice pot funcționa ca *inhibitori anodici*: ortofosfați, silicați, azotiți, cromați.

Inhibitorii catodici sunt de obicei cationi care precipită ca săruri sau hidroxizi care formează pelicule protectoare. Se pot aminti ca inhibitori catodici combinații de ioni de Zn, Ni, Mg, As, Sb sau fosfați alcalini. În apele pentru cazane se utilizează polifosfați (mai recent $[NaPO_3]_6$) ca inhibitori. În prezența ionilor de calciu ei formează cationi coloidali (voluminoşi) care migrează spre zonele catodice unde se descarcă formând pelicule relativ groase şi continue. Peliculele formate pe suprafețe de oțel nu modifică conductivitatea termică a materialului metalic şi deci nu generează supraîncălziri periculoase.

Inhibitorii de adsorbție sunt substanțe organice care se adsorb pe suprafața metalului pe zonele anodice sau catodice sau pe întreaga suprafață formând filme de pasivare. Ei se utilizează în cantități mici fiind deosebit de eficienți iar eficiența creşte odată cu masa lor moleculară (mărimea lor). Se pot aminti următoarele clase de inhibitori de adsorbție: compuşi cu azot, în special amine, compuşi care conțin sulf în cicluri sau HS^-, S^{2-}, compuşi care conțin şi sulf şi azot: tiocarbamidă, tiouree.

Amestecuri de inhibitori: se utilizează cu succes pentru lărgirea domeniilor de aplicabilitate; ele constau dintr-un agent oxidant (azotat, cromat) şi unul neoxidant dar generator de compuşi greu solubili (fosfat, silicat). Ca exemplu se pot aminti amestecurile: azotat + benzoat (în radiatoarele automobilelor), cromat + ortofosfat (eficient şi în ape care conțin săruri).

7.2.2. Protecția anticorozivă prin modificarea compoziției şi structurii materialului

Utilajele industriale trebuie să poată funcționa un timp îndelungat şi de obicei în condiții

dificile (în atmosferă sau în medii chimic agresive). De aceea cel mai eficient mod de protecție anticorozivă constă în alegerea unui material cu stabilitate chimică remarcabilă. Aceasta se atinge prin alierea metalului cu alte elemente metalice sau nemetalice în proporții variabile. Produsul rezultat va prezenta rezistența dorită la coroziune numai dacă va avea o structură optimă.

Astfel, micşorarea fracțiunii de suprafață a componenților anodici din structura aliajului, realizată prin structuri cu granule mici, fine şi pure se obține prin tratamente termice. Ca exemplu se poate considera aliajul Al-Mg numit magnaliu care are rezistență mai bună ca duraluminiul.

În aliajele de fier-carbon cele mai eficace adaosuri sunt Cr, Ni, Mo, Si W, Ti, Nb, Al. Dintre acestea, elementul de aliere cel mai des utilizat este cromul care, la un procent de ~12%, realizează o pozitivare a potențialului fierului de la ~ –0,5V la ~ +0,18V corespunzătoare pasivării. Procentul de crom necesar protecției depinde de natura agentului coroziv (7% în HNO_3, 12% la pH = 7 şi 20% în $FeSO_4$). Creşteri suplimentare ale rezistenței la coroziune în *oțelulrile inox* se obțin prin adăugare de nichel, molibden şi cupru.

Procentul de carbon influențează cantitatea necesară de elemente de aliere, la fel şi structura aliajului fier-carbon, aflată în corelație cu regimul de răcire aplicat la obținerea oțelurilor. Astfel, există oțeluri perlitice (slab aliate, utilizate în construcția de maşini), oțeluri martensitice (dure, casante, înalt aliate), oțeluri austenitice (înalt aliate, utilizate ca oțeluri inox şi rezistente la coroziune), oțeluri feritice (cu proprietăți fizice şi chimice speciale).

Fontele se utilizează datorită prețului mai redus, se pot alia cu crom (>4% Cr), molibden şi cupru şi se pot utiliza în industria acidului sulfuric şi fosforic. Alierea cu 14...17% Si, conferă fontelor rezistență la acizi anorganici şi organici.

Aliajele neferoase se utilizează pentru confecționarea de aparatură în industria chimică, prezentând o rezistență deosebită la diverse medii agresive:

- *aliajele de titan* cu rezistență ridicată în medii oxidante, la temperaturi ridicate (fabricarea clorului, a aldehidei acetice, a acidului azotic, a băilor de nitrare, sau de decapare);
- *aliajele de nichel* cu rezistență la medii agresive, la temperaturi ridicate cum sunt aliajele Monell, Inconel, Incoloy, Hastelloy (utilizate în industria de sinteză organică, în petrochimie).

7.2.3. Protecția anticorozivă prin acoperirea suprafețelor

Acoperirea suprafețelor metalice este precedată de două operații obligatorii: *degresarea* (eliminarea grăsimilor, uleiurilor) realizată cu solvenți organici, soluții alcaline (pH = 11...13) şi *decaparea* (eliminarea oxizilor superficiali) realizată cu acizi; în cazul oțelurilor acizii utilizați sunt HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HOOC–COOH (acid oxalic), pentru fonte uneori HF, pentru cupru, acid sulfocromic, HNO_3, HCl, pentru zinc, HNO_3 (apă tare). Pentru a preveni atacul acidului asupra metalului de bază se utilizează inhibitori de decapare (sulfuri, mercaptani, aminoderivați, tiouree).

Acoperirea suprafețelor metalice se poate realiza pe numeroase căi, cu o gamă largă de substanțe.

Acoperirile metalice prin difuzie termică constau în îmbogățirea, la cald, a suprafeței metalului de bază cu un metal cu rezistență ridicată la coroziune. Elementul de aliere este introdus în stare atomică şi este adsorbit de suprafața metalului, cu formare de combinații intermetalice sau de soluții metalice. Aceste tipuri de acoperiri fac parte din gama tratamentelor termochimice şi cele mai des întâlnite sunt amintite în cele ce urmează:

- *Cromizarea* constă în depunerea cromului prin difuzia termică pe aliaje feroase, cu formarea de soluții solide Fe-Cr.
- *Alitarea* constă în depunerea aluminiului prin difuzie pe fonte sau oțeluri. Alitarea se aplică oțelurilor sărace în carbon şi se utilizează ca înlocuitori de oțeluri înalt aliate. Se poate realiza o difuzie simultană a aluminiului şi cromului în oțeluri, la temperaturi de 1250...1350 °C;
- *Sheradizarea* reprezintă procesul de difuzie a zincului în fonte sau oțeluri;
- *Titanizarea* reprezintă procesul de îmbogățire a suprafeței oțelurilor în titan.

Tot prin difuzie la cald se pot introduce şi elemente nemetalice, cunoscându-se două tratamente termochimice uzuale:

- *Nitrurarea*, procedeu care constă în realizarea unui strat subțire de nitruri metalice şi poate înlocui tratamentele electrolitice ca zincarea, nichelarea sau cromarea. Tratamentul se aplică oțelurilor şi aliajelor de titan.
- S*ilicizarea* se aplică oțelurilor cu conținut scăzut de carbon deoarece efectul anticoroziv este însoțit de fragilizarea materialului (care este accentuată de un conținut ridicat de carbon).

Din punct de vedere tehnologic, obținerea de straturi protectoare prin difuzie se realizează cu pulberi fine ale elementului de aliere (cât mai pur) în medii lichide de săruri topite sau în medii gazoase, prin împachetare, la cald.

Acoperirile prin metalizare reprezintă un procedeu termomecanic de acoperire a unei suprafețe metalice cu un alt metal. Metalizarea se realizează prin pulverizarea (cu ajutorul unui fluid sub presiune) a unui metal topit pe suprafața de protejat, mai rece. Aducerea metalului în stare topită se poate realiza prin topire în arc electric sau topire în plasmă.

Pentru a preveni fenomenele secundare nedorite (şi rapide la temperatura de lucru) se lucrează în atmosferă inertă (argon). Metalele utilizate pentru acoperiri sunt: Zn, Pb, Al, Sn, Cu şi aliajele sale, Mo, Ni, oțeluri inox. Prin depunerea concomitentă a două sau a mai multor metale se obțin acoperiri compozite cu utilizări specifice. Prin aceeaşi tehnologie se pot realiza şi alte acoperiri: cu bor (pentru instalațiile nucleare), cu fier (acoperiri magnetice), cu magneziu (protecție anticorozivă), cu hafniu (tehnologii nucleare), cu tantal (materiale cu rezistență la temperaturi ridicate), cu zirconiu.

Legătura dintre suport şi materialul de acoperire este chimică şi/sau mecanică ceea ce determină acoperiri etanşe, de grosimi variabile.

Acoperirile metalice prin imersie la cald sunt cunoscute din secolul XIX. O suprafață metalică poate fi acoperită cu un alt metal prin imersie la cald numai dacă între cele două metale se poate realiza un aliaj. Dintre elementele uzuale, zincul şi aluminiul formează cel mai uşor cu fierul (cu oțelurile) aliaje şi combinații intermetalice, mai greu staniul iar plumbul numai în prezența staniului. Cel mai des se practică acoperirea prin imersie la cald a oțelurilor în zinc topit.

Acoperiri metalice prin placare. Placarea reprezintă acoperirea metalului suport cu un metal mai rezistent la coroziune. Tehnologic, placarea se poate realiza prin presare (la cald şi presiune), laminare, topire sau sudură. O placare eficientă se realizează dacă cele două metale difuzează reciproc la interfață sau când au o rugozitate care permite o aderență reciprocă la presare. Placarea prin presare se aplică în special la acoperiri cu folie subțire de aur iar placarea prin laminare, topire sau sudură se aplică pentru straturi subțiri de aluminiu, plumb, oțeluri inox, cupru, alamă. Se obțin structuri cu rezistență anticorozivă ridicată (fără pori) şi cu rezistență bună la uzură.

Acoperiri protectoare cu pelicule de oxizi *se pot realiza pe cale chimică (brunarea fierului) sau electrochimică (eloxarea aluminiului).*

- *Brunarea* constă în obținerea unei pelicule de Fe_3O_4 pe un suport de aliaj feros, la cald (240°C), pe cale uscată, sau pe cale umedă în soluții care conțin H_3PO_4 şi oxidanți, când se formează pelicule foarte subțiri (3μm) cu rezistență mai scăzută la coroziune.

- *Eloxarea* aluminiului se realizează în scop protector şi decorativ. Pelicula obținută pe cale electrolitică are grosime de câțiva microni şi proprietăți fizico - chimice şi anticorozive foarte bune.

Acoperirea cu pelicule superficiale de oxizi în scopuri de protecție se poate realiza şi pe alte metale: magneziu, cupru, zinc, cadmiu, argint şi aliajele lor.

Acoperiri cu pelicule de fosfați (fosfatarea) constă în acoperirea materialului de protejat cu straturi subțiri, protectoare de fosfați stabili, greu solubili. Funcție de structura peliculei rezultate, fosfatarea poate fi cristalină sau amorfă. *Fosfatarea cristalină* este un tratament final sau intermediar putând fi urmată de operații mecanice iar *fosfatarea amorfă* este un tratament preliminar vopsirii. Fosfatarea se aplică aliajelor feroase, aluminiului, zincului. Ea poate decurge pe două căi:

- *Fosfatarea chimică* necesită un compus agresiv care prin atacul suprafeței generează ioni metalici, un compus care să furnizeze ioni fosfat, unul sau mai mulți compuşi care să precipite cu

cationii metalului de bază ca fosfaţi micşti şi acceleratori, de obicei oxidanţi.

- *Fosfatarea electrochimică* se execută în curent alternativ, într-o soluţie de electrolit de fosfatare.

- *Acoperiri protectoare cu email* asigură o protecţie anticorozivă foarte eficace chiar şi în medii agresive, fiind mult utilizate în construcţia de utilaje pentru industria chimică (reactoare, autoclave, cisterne, coloane de distilare). *Emailul* este o combinaţie de natură anorganică (pe bază de silicaţi), sticloasă, aderentă. Pentru a exista o compatibilitate între email şi oţel, acesta trebuie să aibă un conţinut scăzut de carbon şi să conţină titan (4...5%). Procesul de emailare implică crearea unui strat de bază (grund pe bază de CaO şi NiO) şi a unui strat de acoperire. Emailurile obişnuite sunt rezistente la acţiunea oricărui acid (excepţie făcând HF); rezistenţa lor scade cu temperatura şi - fără excepţie - soluţiile diluate de acizi s-au dovedit mai agresive decât cele concentrate, la temperaturi de 80...100 °C sau peste. Situaţia este similară în medii alcaline. Pentru utilaje care funcţionează la temperaturi ridicate se utilizează emailuri speciale cu adaosuri refractare (Cr_2O_3, SiO_2, CaO etc.).

Acoperiri protectoare cu materiale peliculogene. Cele mai vechi şi bine cunoscute peliculogene utilizate ca protecţie anticorozivă sunt ***lacurile*** şi ***vopselele***. Din punct de vedere chimic acestea sunt suspensii de pigmenţi anorganici şi organici, naturali sau sintetici şi diferite materiale de umplutură într-un liant al cărui component principal este o substanţă peliculogenă (ulei vegetal, ulei sicativ, răşină naturală sau sintetică). Clasificarea lor se face după mai multe criterii:

Din punctul de vedere al protecţiei, vopselele pot fi *active* (conţin numai pigmenţi capabili să inhibe coroziunea) şi *pasive* (realizează numai izolarea suprafeţei metalice, ecranarea).

Calitatea unei protecţii oferite de acoperiri cu materiale peliculogene depinde de câţiva factori: gradul de curăţire a suprafeţei metalice, aderenţa peliculei (depinzând de umiditatea absorbită), porozitatea, elasticitatea şi duritatea acesteia. Prin alegerea lor judicioasă, se pot realiza acoperiri în mai multe straturi, care au rezistenţă la coroziune, superioară acoperirilor metalice sau chimice precum şi calităţi estetice remarcabile. Majoritatea vopselelor utilizate astăzi se bazează pe răşini sintetice: răşini alchidice, fenolice, epoxidice, poliuretanice, dispersii vinilice, dispersii pe bază de clorcauciuc

Materiale naturale ca ***bitumurile*** şi ***asfalturile*** se utilizează ca lac asfaltic sau emulsii, realizând acoperiri cu bună rezistenţă faţă de apă, alcool metilic, alcool etilic, glicoli, gaze corozive (H_2S, SO_2).

Pe lângă materialele plastice enumerate, se pot realiza acoperiri cu ***cauciuc*** (dur sau semidur) pentru rezervoare, recipienţi, conducte care vin în contact cu esteri şi alcooli.

7.2.4. Protecţia anticorozivă prin metode electrochimice

Metodele electrochimice de protecţie anticorozivă se adresează în primul rând utilajelor şi instalaţiilor supuse coroziunii subterane (în sol) sau în apa de mare.

Coroziunea subterană reprezintă distrugerea construcţiilor metalice, total sau parţial îngropate în sol cum ar fi stâlpii metalici, conductele, rezervoarele etc. Ea poate fi provocată de curenţi vagabonzi, de agresivitatea solului însuşi (acid sau alcalin), de acţiunea microorganismelor sau de acţiunea combinată a acestor factori.

Protecţia catodică trebuie asigurată pe întreaga suprafaţă, lucru delicat ţinând cont de dimensiunile utilajelor de protejat (conducte de exemplu), de aceea deplasarea către valori mai mari a potenţialului de reducere a metalului de protejat sau a surselor de curent trebuie făcută cu mare atenţie. În practică cel mai adesea se realizează *Protecţie catodică cu anozi de sacrificiu* care constă în realizarea unui element galvanic prin legarea instalaţiei de protejat cu un metal cu potenţial mai negativ decât al instalaţiei, în mediul de protejat. Instalaţia de protejat va deveni catod iar metalul suplimentar introdus, anod. Ca anozi se pot utiliza aluminiu aliat cu galiu şi zinc - pentru vapoarele care navighează în ape saline, zinc aliat cu cupru, cadmiu, mercur şi plumb - pentru vapoare şi instalaţii portuare în ape saline sau magneziu a cărui utilizare este de numai 50% după care se acoperă cu un strat gros de oxid care generează o supratensiune apreciabilă. Se utilizează aliat cu Al, Mn, Fe, Ni, Si.

7.2.5. Prevenirea coroziunii prin proiectare

Procesul de proiectare a unei instalaţii trebuie să aibă concomitent în vedere trei aspecte de egală importanţă: utilitate, adaptare la scopul urmărit, aspect.

Adeseori distrugerea prin coroziune a unui utilaj sau a unei instalaţii se datorează unor greşeli de proiectare, unei protecţii anticorozive greşit aplicată sau unei exploatări defectuoase.

Proiectarea trebuie să ţină cont de procesul tehnologic, de caracteristicile mediului, de materialele utilizate şi de asamblarea lor, de protecţia anticorozivă. Se vor avea în vedere următoarele recomandări:

- evitarea cavităţilor orizontale, a fisurilor şi a zonelor de staţionare a umidităţii;
- toate utilajele trebuie să fie uşor accesibile deci elementele metalice trebuie să aibă o distanţă suficient de mare între ele;
- suprafeţele fin prelucrate sunt mai rezistente la atacul agenţilor corozivi decât cele rugoase (sediul a mai multe muchii şi defecte de reţea) de aceea vor fi preferate suprafeţele finisate;
- se va evita coroziunea galvanică datorată punerii în contact a două metale cu potenţiale electrice diferite. Acest aspect trebuie avut în vedere la sudări şi la îmbinări cu şuruburi, nituri, buloane când trebuie utilizate garnituri izolatoare sau alte tipuri de protecţie anticorozivă alese cu grijă (de exemplu la alegerea unei protecţii prin vopsire se vor evita pentru cuplul Cu-Fe, vopsele pe bază de mercur sau plumb);
- trebuie ţinut cont de natura, de pH-ul şi de temperatura mediului agresiv întrucât potenţialele materialelor metalice sunt puternic influenţate de acestea.

7.3. SĂ NE REAMINTIM

- Coroziunea este fenomenul de distrugere (oxidare) spontană a metalelor şi a materialelor metalice (aliaje) sub acţiunea factorilor din mediu. În funcţie de aceşti factori coroziunea poate fi chimică, electrochimică şi microbiologică.
- Caracterizarea cantitativă a fenomenului de coroziune se face cunoscând viteza de coroziune şi viteza de uzură a pieselor. Mărimile se calculează din date experimentale.
- Protecţia anticorozivă reprezintă totalitatea măsurilor de protecţie a materialelor metalice de acţiunea distructivă a mediului ambiant.

7.4. REZUMAT

Fenomenul de distrugere spontană a metalelor sub influenţa agenţilor chimic, electrochimici şi microbiologici din mediu, se numeşte coroziune.

Pentru evitarea pierderilor de metal, se utilizează diferite procedee de protecţie anticorozivă.

Fenomenul de coroziune se poate aprecia prin indicele masic de coroziune şi prin viteza de uzură.

Pentru utilizarea metalelor în diverse domenii trebuie să se cunoască comportarea lor la coroziune, dar şi compoziţia mediului în care se utilizează metalele.

7.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuţele următoare dacă ai dobândit competenţele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti coroziunea, viteza de coroziune şi viteza de uzură, protecţia anticorozivă.
  - ❑ Să clasifici fenomenul de coroziune după criteriile alese de tine.
  - ❑ Să enumeri cinci metode de protecţie anticorozivă.

- ❑ Să efectuezi calculele pentru aprecierea fenomenului de coroziune.
- ❑ Să defineşti inhibitorii de coroziune .
- ❑ Să rezolvi problema 7 de la sfârşitul unității de învățare.

7.6. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

17. Este eficace protecția catodică?

18. De ce mai este necesară şi protecția catodică, cu anozi de sacrificiu, a platformelor marine care au fost protejate prin acoperiri?

19. Se poate aplica protecția catodică unui autoturism? Dar turnului Eiffel?

20. La corodarea timp de un sfert de oră a unei piese de fier cu $S = 2{,}73 \cdot 10^{-3}$ m^2 în H_2SO_4 s-au degajat 10 mL H_2, măsurat la 27 ^oC şi 3 atm. Să se calculeze indicele masic de coroziune şi viteza de uzură a piesei ($\rho = 7{,}8 g/cc$)
R: 100,06 g/m^2h; 112,38 mm/an

21. S-a supus coroziunii în H_2SO_4 o piesă cu $S = 11{,}2 \cdot 10^{-3}$ m^2 şi $\rho = 7{,}2$ g/cm^3, timp de 60 min. Soluția rezultată a fost titrată cu 2,4 mL soluție $KMnO_4$ 0,1n. Să se calculeze indicele masic de coroziune şi viteza de uzură a piesei.
R: 0,6 g/m^2h; 0,73 mm/an

22. În reacția de corodare în acid sulfuric a unei piese de aluminiu cu $\rho = 2700$ kg/m^3, s-au degajat 0,6 L H_2, măsurat la 27 ^oC şi 0,6 atm. Ştiind că timpul de coroziune a fost de 2 h iar suprafața piesei de 0,2 m^2, să se calculeze indicele masic de coroziune şi viteza de uzură a piesei. Ce tip de coroziune s-a produs? Ce reprezintă numărul 8760 din relația de calcul utilizată?
R: 2,13 mm/an

23. Calculați viteza de uzură a unei piese de Al cu densitatea 2,19 g / cc dacă de pe o suprafață de 400 mm^2 s-au corodat, în timp de 0,5 ore, 0.004 g de Al.
R: 80 mm/an

Unitatea de învățare nr. 8
COMBUSTIBILI

Introducere

Pentru desfăşurarea multor procese fizice sau chimice este necesară şi căldura, rezultată prin arderea combustibililor. De asemenea, pentru funcționarea autovehiculelor sunt necesari combustibili.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti combustibilii;
- clasifici combustibilii după diferite criterii;
- caracterizezi combustibilii după compoziția chimică;
- defineşti mărimile termochimice care caracterizează procesul de ardere a combustibililor;
- explici proprietățile de interes practic a combustibililor;
- evidențiezi rolul aditivilor în combustibili;
- efectuezi calcule chimice prin care se pot evalua combustibilii;
- reliefezi impactul combustibililor şi a produselor lor de utilizare asupra mediului;
- defineşti mărimile şi parametrii care caracterizează un combustibil.

Cuprins

8.1. Noțiuni generale 66
8.2. Combustibili pentru motoare cu ardere internă 69
8.2.1. Combustibili pentru m.a.s. Benzine 70
8.2.2. Combustibili pentru m.a.c. Motorine 72
8.2.3. Înlocuitori ai carburanților petrolieri 74
8.3. Să ne reamintim 75
8.4. Rezumat 75
8.5. Autoevaluare 76
8.6. Exerciții şi probleme 76

8.1. NOȚIUNI GENERALE

Combustibilii sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care printr-o reacție de ardere sau printr-o reacție nucleară degajă o mare cantitate de căldură.

Combustibilii se pot clasifica în funcție de mai multe criterii:

- după *natura reacţiei* prin care se obţine căldură, în combustibili chimici şi în combustibili nucleari;
- după *starea de agregare*, combustibilii sunt: solizi, lichizi, gazoşi;
- după *proveniență*, combustibilii pot fi: naturali, artificiali, sintetici, Tabelul 8.1.

Tabelul 8.1. *Tipuri de combustibili chimici*

	Naturali	**Artificiali şi sintetici**
Solizi	- Lemn - Cărbuni de pământ: antracit, huilă, cărbune brun, lignit, turbă, şisturi bituminoase	- Mangal - Cocs - Semicocs - Deşeuri combustibile: rumeguş, talaş
Lichizi	- Petrol (țițeiului)	- Benzine - Petrol lampant - Motorine - Păcură - Gaze lichefiate "aragaz" - Alcooli inferiori
Gazoşi	- Gaze naturale, CH_4 - Gaze de sondă	- Gaz de apă - Gaz de generator - Gaz de cocserie - Acetilenă (Etină), C_2H_2 - Hidrogen, H_2

Pentru ca o substanță sau un amestec de substanțe să fie combustibil trebuie să îndeplinească o serie de calități printre care: să se găsească în natură în cantități mari, să fie uşor exploatabilă şi uşor de transportat, să ardă cu uşurință; să nu formeze, prin ardere, compuşi toxici şi/sau corozivi, să conțină puține substanțe minerale, să aibă putere calorică mare.

Combustibilii uzuali sunt amestecuri de substanțe organice (care conțin atomi de C, H, S, O, N), substanțe minerale (care prin ardere se transformă în cenuşă) şi apă (care imprimă o anumită umiditate combustibilului). Combustibilii de calitate sunt cei cu un conținut ridicat de *carbon* şi de *hidrogen*, prin a căror ardere se degajă o cantitate mare de căldură.

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -393 \text{ kJ/mol} = -32{,}75 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg C}$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286 \text{ kJ/mol} = -143 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg } H_2$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = H_2O_{(v)} \qquad \Delta H = -242 \text{ kJ/mol} = -121 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg } H_2$$

Prezența *sulfului*, chiar dacă prin ardere se degajă o cantitate mare de căldură, diminuează calitatea combustibilului întrucât dioxidul de sulf rezultat este coroziv şi agent poluant:

$$S + O_2 = SO_2 \qquad \Delta H = -292 \text{ kJ/mol} = -9{,}125 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg S}$$

Azotul, de obicei, prezent în cantități mici în combustibili - nu depăşeşte 2% - nu participă la ardere dar preia o parte din căldura degajată în proces, diminuând calitatea combustibilului.

Prezența *oxigenului* în combustibil determină micşorarea puterii calorice a acestuia deoarece o parte din elementele combustibile (C, H) sunt deja oxidate.

Substanțele minerale se transformă prin ardere în cenuşă care preia o parte din căldura degajată în reacție. Cenuşa împiedică admisia aerului la combustibil, înfundă instalațiile de ardere şi prin topire se transformă în zgură care se înglobează în combustibil.

Umiditatea defavorizează calitatea combustibililor deoarece o parte din căldura degajată la ardere se va utiliza pentru vaporizarea apei. Apa poate dizolva unii compuşi din gazele de ardere, favorizând acțiunea corozivă a acestora.

Calculul teoretic al cantității de căldură ce se degajă la arderea unui combustibil hidrocarbonat C_xH_y se face pe baza reacției de ardere:

$$C_xH_y + (2x+y/2)/2O_2 \leftrightarrow xCO_2 + y/2H_2O$$

Reacția de ardere este însoțităde degajare de căldură. Cantitatea de căldură cedată la arderea în condiții standard (1atm, 298K) a un mol de substanță cu formare de oxizi superiori se numeşte *căldură de ardere* sau *entalpie standard de ardere*, $\Delta H^0_{a,298}$. Entalpia standard de ardere este tabelată pentru unele substanțe.

Căldura reacției de ardere, ca de altfel căldura oricărei reacții, se poate calcula şi pe baza entalpiilor de formare ale participanților la reacție.

Cantitatea de căldură, măsurată în condiții standard, cedată sau acceptată la formarea a un mol de substanță, din elementele componente, aflată în forma lor stabilă se numeşte *entalpie standard de formare*, $\Delta H^0_{f,298}$.

Entalpiile standard de formare sunt tabelate pentru un număr foarte mare de substanțe. În Tabelul 8.2 sunt prezentate valorile corespunzătoare câtorva substanțe, majoritatea lor fiind combustibili.

Tabelul 8.2. *Entalpii standard de formare*

Substanță	CH_4 metan	C_2H_2 etină	C_3H_8 propan	C_4H_{10} butan	C_6H_6 benzen	C_7H_8 toluen	CO_2	H_2O
$\Delta H^0_{f,298}$ [kcal/mol]	-17,9	54,2	-24,8	-29,8	11,7	11,9	-94,1	-68,3

Pentru o reacție generală în care cu litere mari s-au notat substanțele şi cu litere mici, coeficienții stoechiometrici:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + ... \rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + ...$$

căldura de reacție este:

$$\Delta H^0_{r,298} = \sum_i b_i \Delta H^{0,B_i}_{f,298} - \sum_i a_i \Delta H^{0,A_i}_{f,298}$$

Pentru reacția de ardere a unei hidrocarburi, ecuația devine:

$$\Delta H^0_{r,298} = \Delta H^0_{a,298} = \left(x \cdot \Delta H^{0,CO_2}_{f,298} + \frac{y}{2} \Delta H^{0,H_2O}_{f,298} \right) - \left(\Delta H^{0,C_xH_y}_{f,298} + \frac{2x + y/2}{2} \Delta H^{0,O_2}_{f,298} \right)$$

Entalpia de formare a substanțelor elementare este nulă.

Entalpia reacției exoterme (care decurg cu degajări de căldură) este negativă iar entalpia reacției endoterme (care decurge cu absorbție de căldură) este pozitivă.

Dacă se supun arderii υ moli de combustibil, căldura degajată Q se va calcula pe baza entalpiei standard de reacție.

$$Q^0_{298} = -\nu \cdot \Delta H^0_{r,298}$$

Arderea combustibililor poate fi omogenă (combustibil gazoşi), heterogenă (combustibili solizi), mixtă (combustibili lichizi) şi se produce prin reacții în lanț.

Puterea calorică, Q, a unui combustibil reprezintă cantitatea maximă de căldură care se degajă la arderea completă a unei unităţi de combustibil.

Puterea calorică se exprimă în unităţi de căldură raportate la unitatea de combustibil: pentru combustibilii solizi şi pentru cei lichizi unitatea de combustibil este kg iar pentru cei gazoşi unitatea de combustibil se consideră Nm^3 (normal metru cub). Unităţile de măsură ale puterii calorice sunt: kJ/kg, kJ/Nm^3, kcal/kg etc.

După cum apa, rezultată prin arderea hidrogenului sau cea sub formă de umiditate, se consideră în gazele de ardere în stare de vapori sau în stare lichidă, puterea calorică a combustibilului se exprimă în putere calorică inferioară, Q_i, şi respectiv putere calorică superioară, Q_s.

Puterea calorică superioară, Q_s, reprezintă cantitatea maximă de căldură care se degajă la arderea completă a unei unităţi de combustibil, dacă gazele de ardere au temperatura de 20°C. Apa fiind lichidă la această temperatură, puterea calorică superioară include şi căldura latentă de condensare a vaporilor de apă.

Puterea calorică inferioară, Q_i reprezintă cantitatea maximă de căldură care se degajă la arderea completă a unei unităţi de combustibil, dacă gazele de ardere au temperatura mai mare de 20°C.

Pentru evaluarea resurselor de combustibil precum şi pentru compararea consumului de diverşi combustibili, se utilizează noţiunea de combustibil convenţional. *Combustibilul convenţional* este un combustibil fictiv, căruia i s-a atribuit puterea calorică inferioară de 7000 kcal/kg.

Raportul dintre puterea calorică inferioară a unui combustibil şi cea a combustibilului convenţional se numeşte *echivalent caloric* al combustibilului. De exemplu, dacă Q_i a unui combustibil este 3500 kcal/kg, echivalentul caloric va fi 3500 / 7000 = 0,5, adică o tonă de combustibil este echivalentă cu 0,5 tone combustibil convenţional.

Arderea combustibililor poate fi omogenă (combustibil gazoşi), eterogenă (combustibili solizi), mixtă (combustibili lichizi) şi se produce prin reacţii în lanţ.

8.2. COMBUSTIBILI PENTRU MOTOARE CU ARDERE INTERNĂ

Motoarele cu ardere internă numite şi motoare termice sunt larg utilizate pentru a pune în mişcare diferite mijloace de locomoţie (motociclete, autoturisme, camioane, tractoare, autobuze, vapoare, avioane, rachete) sau alte dispozitive şi utilaje. Combustibilii utilizaţi în aceste motoare degajă prin ardere o anumită cantitate de căldură care este transformată în energie mecanică. Sunt larg răspândite două tipuri de motoare termice: motoarele cu aprindere prin scânteie (m.a.s.) care folosesc drept combustibil benzinele şi motoarele cu aprindere prin compresie (m.a.c.) alimentate cu motorină. Aceşti combustibili se obţin prin prelucrarea petrolului, fiind de aceea denumiţi *combustibili petrolieri*.

Petrolul este un amestec de hidrocarburi gazoase şi hidrocarburi solide dizolvate în hidrocarburi lichide. Alături de acestea, petrolul mai conţine şi alte substanţe organice cu azot, cu sulf, cu oxigen şi cu fosfor precum şi substanţe minerale. Compoziţia petrolului diferă în funcţie de regiunea geografică din care se exploatează; petrolul românesc este, de exemplu, un petrol mai bogat în compuşi cu sulf.

În procedeele fizice de exploatare şi de prelucrare se îndepărtează fracţiunile uşoare care conţin hidrocarburi cu 2…4 atomi de carbon în moleculă sub forma *gazelor de sondă*. În timpul separării acestea pot antrena şi hidrocarburi lichide volatile cu 5…9 atomi de carbon în moleculă. Printr-o operaţiune numită *dezbenzinare* şi care constă în lichefierea fracţiunilor C_5…C_9, se obţine *gazolina* şi fracţiunile C_3 şi C_4 care se lichefiază şi se comercializează sub formă de "aragaz".

După îndepărtarea, gazelor petrolul se supune distilării fracţionate.

Distilarea primară se realizează la presiune atmosferică şi permite obţinerea concomitentă a următoarelor fracţiuni, la diferite temperaturi:

- *benzine* (C_5…C_{10}) la 30 – 200°C
- *petrol lampant* (C_{10}…C_{15}) la 170 – 270°C
- *motorine* (C_{12}…C_{20}) la 220 – 360°C
- *păcura* ($C_{20>}$) ca rezidiu de distilare

Distilarea secundară constă în distilarea ulterioară a păcurii şi se poate realiza la presiune atmosferică cu obţinerea de *ceruri* (C_{20}…C_{28}) şi *cerezină* (C_{35}…C_{50}) sau la presiune sub cea atmosferică (vid) când se obţin *uleiurile lubrifiante* şi *vaselinele* (C_{20}…C_{50}). Rezidiul rezultat la distilarea secundară este *asfaltul*.

8.2.1. Combustibili pentru m.a.s. Benzine

Motoarele cu aprindere prin scânteie utilizează drept combustibili clasici benzinele. Necesitatea identificării unor noi resurse de materiale combustibile a condus la găsirea şi a altor combustibili m.a.s. cum sunt alcooli, propanul lichefiat sau butanul lichefiat a căror utilizare nu este însă răspândită.

Benzinele sunt ***amestecuri*** de hidrocarburi care conţin 5 până la 10 uneori 12 atomi de carbon în moleculă.

Cantităţile cele mai mari de benzină se obţin prin prelucrarea petrolului. Se mai obţin prin piroliza cărbunilor (procedeul Fischer-Tropsch de fabricare a benzinelor sintetice), prin hidrogenarea catalitică a cărbunilor, prin extracţie cu solvenţi, prin gazeificarea cărbunilor la gaz de sinteză urmată de conversia catalitică la combustibil lichid.

În compoziţia benzinelor se întâlnesc:

a) hidrocarburi saturate:
- cu catenă liniară (n-alcani sau n-parafine), C_nH_{2n+2}
- cu catenă ramificată (izoalcani sau izoparafine), C_nH_{2n+2}
- cu catenă ciclică (cicloalcani sau naftene), C_nH_{2n}

b) hidrocarburi aromatice mononucleare (arene):
- benzen, C_6H_6
- toluen, C_6H_5-CH_3
- xileni, $C_6H_4(CH_3)_2$

c) hidrocarburi nesaturate cu o singură legătură dublă între doi atomi de carbon (alchene sau olefine), C_nH_{2n}

d) cantităţi mici de compuşi organici cu S, N, O etc.

Fiecare tip de hidrocarbură conferă benzinelor anumite proprietăţi caracteristice.

Parafinele, constituenţi de bază ai benzinelor, sunt inerte din punct de vedere chimic, au acţiune redusă de dizolvare a cauciucului şi a elastomerilor. n-parafinele sunt puţin rezistente la detonaţie, naftenele au rezistenţă medie iar izoparafinele prezintă rezistenţă mai mare la autoaprindere.

Hidrocarburile aromatice nu acţionează asupra pieselor metalice ale motorului dar pot dizolva elastomerii utilizaţi în fabricarea diferitelor repere ale sistemului de alimentare. Ca urmare a cantităţii mai mici de hidrogen pe care o conţin, au putere calorică mai mică decât parafinele cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă. Sunt rezistente la detonaţie deoarece arenele cu masă moleculară mare determină creşterea presiunii de vapori a benzinei evitând astfel vaporizarea prematură.

Olefinele prezente în benzină determină o serie de deficienţe printre care instabilitatea la stocare. Olefinele se oxidează uşor, transformându-se în compuşi cu caracter acid care provoacă fenomenul de coroziune; în timpul arderii, olefinele formează radicali peroxidici care favorizează detonaţia; în condiţiile de temperatură şi presiune din cilindrii motorului, olefinele se pot polimeriza, transformându-se în gume insolubile de obicei în benzină, care se depun pe pereţii instalaţiei de alimentare, ştrangulând sistemul de carburaţie.

Sulful prezent în benzine în stare liberă sau sub formă de mercaptani (R-SH), polisulfuri (R-S-S-R), derivaţi sulfonici (R-SO_3Na) etc. nu trebuie să depăşească 0,15-0,20%. Prezenţa sulfului este dăunătoare prin depunerile în chiulasa motorului şi în camerele de ardere, depuneri care duc la uzură mecanică, prin diminuarea eficacităţii aditivilor antidetonanţi precum şi prin posibilitatea formării unor compuşi corozivi ca SO_2, SO_3, H_2SO_4.

Pentru a putea fi utilizate în practică, benzinele trebuie să prezinte o serie de proprietăţi care sunt reflectate de unele caracteristici fizico-chimice. Performanţele unui motor cu aprindere prin scânteie sunt determinate şi de caracteristicile benzinei alese.

Volatilitatea reprezintă capacitatea de vaporizare a benzinei în condiţii date de temperatură şi de presiune. Volatilitatea se apreciază pe baza presiunii de vapori, care trebuie să fie cuprinsă între $5 \cdot 10^5$ - $8 \cdot 10^5$ N/m^2 şi pe baza curbei de distilare.

Curba de distilare se determină pe un volum de 100 mL de benzină, măsurând temperatura pentru fiecare volum de 10 mL de benzină adus în stare de vapori ulterior condensat; cu datele obţinute se trasează o curbă care reprezintă variaţia temperaturii funcţie de cantitatea de benzină distilată, exprimată în procente de volum. De regulă benzinele pentru autovehicule au temperatura iniţială de fierbere de cca. 40 ^{o}C şi temperatura finală de fierbere de maxim 205 ^{o}C. De pe curba de distilare se citesc temperaturile la care a distilat 10%, 50% respectiv 90% din volumul total de benzină, temperaturi notate cu T_{10}, T_{50} şi T_{90}.

Cu cât aceste temperaturi sunt mai mici cu atât benzina este mai volatilă. Temperatura punctului de 10% reprezintă capacitatea benzinei de pornire a motorului. Perioada de încălzire a motorului este reflectată de valoarea T_{50} iar vaporizarea şi arderea integrală precum şi consumul de carburant pot fi corelate cu T_{90} şi cu temperatura finală de fierbere. Benzina cu volatilitate ridicată prezintă şi o serie de dezavantaje printre care pericolul de a forma dopuri de vapori şi tendinţa de îngheţare a combustibilului, împiedicând alimentarea şi provocând astfel oprirea motorului.

Dacă benzina nu este suficient de volatilă, nu se evaporă integral, nu arde integral şi părţile nearse diluează uleiul provocând o serie de efecte negative şi o uzură accentuată a motorului. Se recomandă utilizarea benzinelor cu volatilitate mare în timpul iernii şi a celor mai puţin volatile pe timp de vară.

Benzinele de aviaţie trebuie să aibă o rezistenţă mai bună la îngheţare, o volatilitate mai mare ($4{,}0 \cdot 10^5 – 4{,}8 \cdot 10^5$ N/m^2) şi o temperatură finală de fierbere de maxim 170°C.

Comportarea la ardere. Aprinderea amestecului carburant benzină-aer se realizează de la scânteia electrică produsă de bujie. Dacă flacăra progresează treptat, cu o viteză mică de 20-50 m/s, consumându-se integral amestecul, are loc o combustie fără detonaţie sau o ardere normală. În anumite condiţii de funcţionare a motorului, la rapoarte foarte mari de compresie şi dacă se utilizează combustibili inadecvaţi, temperatura şi presiunea gazelor nearse existente în camera de ardere pot determina autoaprinderea acestora în zona aflată înaintea frontului de flacără corespunzător arderii normale. Amestecul carburant reacţionează cu viteză explozivă iar presiunea provocată de degajarea bruscă de căldură acţionează asupra pistonului înaintea ca acesta să-şi fi terminat cursa producând fenomenul de *detonaţie*. Motorul "bate" ca urmare a vibraţiilor rapide ale masei de gaz din cilindri. Detonaţia se produce când în amestecul carburant au loc reacţii de combustie foarte rapide, care determină deplasarea frontului de flacără cu viteze foarte mari de 1500–3000 m/s şi se datorează oxidării hidrocarburilor cu formare de compuşi foarte reactivi cum sunt peroxizii şi aldehidele. Cea mai mare inerţie la detonaţie o prezintă hidrocarburile parafinice ramificate şi cele aromatice în timp ce n-parafinele imprimă benzinei slabă rezistenţă. Fenomenul de detonaţie este absolut nedorit deoarece determină creşterea consumului de combustibil, scăderea puterii şi a randamentului acestuia, scăderea temperaturii gazelor de ardere (evacuare) care conţin negru de fum şi scântei, creşterea temperaturii pistoanelor şi a supapelor de evacuare şi uzura accentuată a motorului.

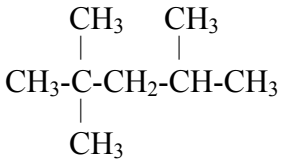
Motoarele moderne, caracterizate prin rapoarte de compresie mari, necesită combustibili cu calităţi deosebite de ardere, adică benzine cu rezistenţă la detonaţie. Cifra octanică (CO) este un criteriu de apreciere al calităţii antidetonante a benzinei.

Raportul dintre volumul amestecului carburant, V, înainte de comprimare şi după comprimare, v, se numeşte ***raport de compresie*** (RC). Cu cât acest raport este mai mare (compresare mai puternică) cu atât temperatura obţinută după explozie este mai mare, puterea motorului este mai mare şi acesta va lucra mai economic.

Cifra octanică, CO reprezintă conţinutul procentual (% vol) de izooctan (2,2,4,trimetilpentan) dintr-un amestec etalon de izooctan şi n-heptan, care se comportă la ardere, în condiţii identice de încercare, similar cu benzina testată.

Convenţional s-a atribuit izooctanului cifra octanică 100 şi n-heptanului cifra octanică 0 (zero).

Cu cât valoarea cifrei octanice este mai mare cu atât benzina este mai rezistentă la detonaţie.



izooctan, CO = 100

n-heptan, CO = 0

Benzinele se definesc după valoarea raportului de compresie (RC) şi după valoarea cifrei octanice (CO), astfel:

RC	CO	Denumirea benzinei
6,5	75	normal
7-7,5	90	regular
8-8,5	98	premium

Stabilitatea la oxidare a benzinelor este determinată de conţinutul în alchene (olefine) şi se apreciază prin *perioada de inducţie*. Pentru determinarea acestei mărimi se pune benzina în contact cu oxigenul la 100 ^oC şi presiune de $6,7 \cdot 10^5$ N/m^2 şi se măsoară timpul până când scade presiunea oxigenului ca urmare a consumării lui în reacţiile de oxidare a olefinelor. Acest timp se numeşte perioadă de inducţie şi sunt admise benzinele cu perioadă de inducţie de 300-600 min.

Toleranţa faţă de apă. Cantitatea de apă care se poate dizolva în benzină diferă în funcţie de calitatea benzinei, de temperatură, de adaosuri etc. Dacă benzina conţine o cantitate mare de apă, aceasta se poate separa în fază lichidă (sau solidă la temperaturi joase) împiedicând funcţionarea motorului. Cantitatea de apă tolerată de benzină scade odată cu scăderea temperaturii determinând probleme de funcţionare a motorului şi de coroziune a rezervorului precum şi a traseelor de combustibil mai ales pe timpul iernii.

Pentru ameliorarea caracteristicilor naturale şi pentru ridicarea performanţelor combustibililor se utilizează substanţe numite de *aditivi*.

Aditivii protejează combustibilii de acţiunea agenţilor fizico-chimici cu care vin în contact, protejează motorul de produsele rezultate în timpul funcţionării, conferă proprietăţi funcţionale noi combustibilului. Pentru a-şi exercita rolul, ei trebuie să aibă eficacitate mare la concentraţii mici, să fie solubili în combustibili şi insolubili în apă, să prezinte stabilitate termică, să ardă complet, fără reziduuri, să nu fie toxici şi să nu formeze produşi de ardere toxici, să fie rentabili, uşor de procurat şi de depozitat etc.

Tetraetilplumbul (TEP), $Pb(C_2H_5)_4$, unul dintre aditivii antidetonaţie foarte larg utilizat, este un lichid incolor, cu miros dulceag, mai dens decât apa, solubil în benzine şi insolubil în apă. Este foarte toxic, acţionând asupra sistemului nervos central. El se adaugă în benzină în proporţie de 0,12%. Oxizii plumbului sunt nevolatili şi greu solubili în benzină, putându-se depune pe pereţii cilindrilor, pe supape, pe bujii determinând uzura acestora. Pentru a preîntâmpina aceste efecte, TEP se amestecă cu derivaţi halogenaţi, R-X (dicloretan $Cl_2C_2H_4$, dibometan, $Br_2C_2H_4$, dibrompropan $Br_2C_3H_6$) care la peste 870°C transformă oxizii plumbului în halogenuri volatile, evacuându-se în gazele de eşapare. Amestecul TEP-R-X poartă numele de *lichid etilic* sau *etilfluid* iar benzinele care-l conţin se numesc *benzine etilate*.

Întrucât plumbul şi derivaţii săi sunt toxici şi poluanţi s-a urmărit înlocuirea TEP cu alţi antidetonanţi netoxici în *benzinele fără plumb*. Cu mare succes se utilizează metil-terţbutileter (MTBE) sau amestecuri antidetonante nepoluante cum sunt cele pe bază de alcool metilic, alcool etilic, alcool terţbutilic sau alcool izopropilic. Cantitatea adăugată este însă semnificativ mai mare. Alţi aditivi din clasa carbonililor sunt utilizaţi alternativ, fiind eficace în concentraţii foarte mici, având însă şi un cost ridicat.

8.2.2. Combustibili pentru m.a.c. Motorine

Combustibilii convenţionali pentru motoarele cu aprindere prin compresie sunt motorinele sau combustibilii Diesel. Motorinele sunt fracţiuni petroliere formate din amestecuri de hidrocarburi cu 12…20 atomi de carbon în moleculă obţinute prin distilarea primară a petrolului în domeniul de temperatură de 220-360 ^{o}C.

În compoziția motorinelor se găsesc:

a) hidrocarburi saturate:
- cu catenă liniară (n-parafine), C_nH_{2n+2}
- cu catenă ramificată (izo-parafine)), C_nH_{2n+2}
- cu catenă ciclică (naftene), C_nH_{2n}

b) hidrocarburi aromatice (arene)
- cu un singur nucleu aromatic (mononucleare)
- mixte, conținând mai multe nuclee aromatice legate de atomi de carbon saturați.

c) cantități foarte mici de hidrocarburi nesaturate (olefine), C_nH_{2n}; acestea uneori pot lipsi din compoziția motorinelor.

d) cantități mici de compuşi organici cu S, N, O etc.

Pentru a putea fi utilizate drept combustibili, motorinele obținute din distilarea primară se supun tratamentelor de neutralizare sau de hidrofinare (aplicate motorinelor cu conținut nepermis de mare de olefine, provenite din țițeiurile sulfuroase). Calitatea unei motorine, determinată de compoziție, se alege în funcție de tipul de motor alimentat şi se evaluează pe baza câtorva mărimi caracteristice.

Volatilitate şi viscozitate. Volatilitatea unei motorine este reflectată de curba ei de distilare şi de punctul de inflamabilitate.

Temperatura punctului de inflamabilitate reprezintă temperatura minimă la care vaporii unei motorine se aprind în contact cu o flacără. Ea corespunde unei presiuni de vapori de cca. 10 torr la temperatura camerei. Motorinele cu prea mică volatilitate creează dificultăți la pornirea la rece. Dacă volatilitatea motorinelor este prea mare, penetrația jetului de motorină lichidă în injectoare este redusă ceea ce determină formarea unui amestec sărac motorină-aer.

Pornirea uşoară a motorului este condiționată şi de *viscozitatea* combustibilului. O valoare scăzută a acesteia determină uzura în sistemele de injecție şi în circuitele de alimentare. Creşterea viscozității favorizează mărirea presiunii în sistemul de injecție şi degajarea de fum în gazele de eşapare. Viscozitatea motorinei se poate corela cu *punctul de curgere* (temperatura limită de filtrabilitate) şi cu *punctul de tulburare* (care este cu cca. 6^oC mai mare decât punctul de curgere). La temperaturi mai mici decât valoarea acestuia se poate produce înfundarea (colmatarea) sitelor şi a filtrelor aflate pe traseul de alimentare a motorului. Temperatura la care se formează primele cristale de parafină în motorină se numeşte *punct de cristalizare* iar temperatura la care se produce solidificarea în toată masa motorinei se numeşte *punct de solidificare.*

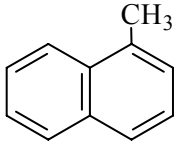
Comportarea la autoaprindere este determinată de compoziția motorinelor şi se apreciază prin temperatura de autoaprindere, cifra cetanică şi indicele Diesel.

Temperatura de autoaprindere este temperatura minimă la care vaporii de motorină se aprind fără intervenția unei flăcări. Hidrocarburile aromatice au temperatura de autoaprindere cea mai ridicată, urmând, în ordine descrescătoare, naftenele, izoparafinele şi n-parafinele. Temperatura de autoaprindere scade cu creşterea presiunii.

Cifra cetanică, CC indică conținutul procentual (% de volum) de n-cetan, dintr-un amestec etalon de n-cetan şi α-metilnaftalină care se comportă la autoaprindere similar cu motorina testată în condiții identice de încercare.

Convențional, s-a atribuit n-cetanului cifra cetanică 100 şi α-metilnaftalinei cifra cetanică 0 (zero).

Cifra cetanică a motorinelor creşte cu creşterea conținutului de hidrocarburi cu stabilitate termică redusă, în ordinea: arene < naftene < izoalcani < n-alcani. În aceeaşi clasă de hidrocarburi, CC creşte cu creşterea masei moleculare. Pentru motorinele auto cifra cetanică este cuprinsă între 28-60. Cifra cetanică se determină pe un motor experimental, la un banc de probe dar se poate determina şi în laborator. În acest scop trebuie măsurate densitatea motorinei şi punctul ei de anilină.



α-metilnaftalină, CC = 0

CH_3-$(CH_2)_{14}$-CH_3

n-cetan, CC = 100

Punctul de anilină reprezintă temperatura minimă la care un volum de anilină (C_6H_5-NH_2) se amestecă complet cu un volum egal de motorină. Valoarea punctului de anilină este cu atât mai mare cu cât motorina este mai bogată în hidrocarburi aromatice.

Densitatea motorinei scade cu scăderea conţinutului de hidrocarburi aromatice şi cu creşterea conţinutului de n-parafine. Folosind aceşti indici de comparaţie, s-a stabilit un criteriu de apreciere a sensibilităţii la autoaprindere a motorinei, denumit indice Diesel (I.D.) Indicele Diesel se stabileşte cunoscând valoarea densităţii motorinei, exprimată în grade API (American Petroleum Institute) şi a punctului de anilină, exprimat în ^oF prin nomograme sau prin calcul:

$$\text{I.D.} = \frac{\text{densitate } [^o\text{API}] \text{ x punct de anilina}[^o\text{F}]}{100}$$

Relaţia între densitatea API şi densitatea relativă măsurată la 15 ^oC, d^{15}, este:

$$d\ [^o\text{API}] = (141{,}5 : d^{15}) - 131{,}5$$

Cifra de cocs. Prin ardere, combustibilii Diesel au tendinţa de a forma depozite de cocs care îngreunează pulverizarea, măresc uzura motorului şi emisia de fum negru la ardere. Cifra de cocs reprezintă reziduul de cocsificare care se obţine la distilarea în absenţa aerului şi la piroliza unei cantităţi bine determinată de motorină.

Conţinutul de sulf şi de cenuşă conduce la formarea în timpul arderii a SO_2 sau a SO_3, substanţe poluante şi corozive iar cenuşa rezultată din arderea substanţelor minerale din combustibil se depune în sistemul de ardere şi determină uzura fizico-mecanică a acelor zone.

Conţinutul de apă trebuie să fie extrem de redus şi mult mai riguros controlat decât la benzine întrucât el influenţează mult caracteristicile de ardere ale motorinei. Pentru motorinele auto valoarea acestuia nu trebuie să depăşească 0,05% din volumul combustibilului.

Puritatea (lipsa suspensiilor solide) este o altă caracteristică esenţială a unei motorine care dacă nu este respectată duce la disfuncţionalităţi în modul normal de operare a pompei de injecţie.

Aditivii pentru motorine urmăresc asigurarea performanţelor impuse acestora în utilizarea lor specifică.

8.2.3. Înlocuitori ai carburanţilor petrolieri

Necesitatea reducerii consumului de hidrocarburi în transporturile rutiere, a determinat în ultimii ani, folosirea metanolului, respectiv a etanolului ca adaos la benzine şi un solvent compatibil, acestora. Pentru adaosuri mici de alcooli, 5-7%, nu sunt necesare modificări esenţiale ale motoarelor. În cazul adăugării unor cantităţi mai mari de peste 15%, sunt necesare adaptări principiale ale motoarelor care implică la rândul lor înfiinţarea unor reţele de distribuţie a noului carburant. Înlocuirea integrală a benzinei cu alcooli necesită modificări esenţiale în construcţia motoarelor. Pentru un amestec benzină-metanol, consumul de carburant creşte cu 8%, adică pentru un autoturism care consuma 10 L benzina/100 km, prin folosirea amestecului benzină - metanol, va consuma 9,2 L benzină si 1,6 L metanol, economia fiind de fapt 0,8 L benzină pentru l00 km, faţă de 1,6 L metanol consumat. În cazul utilizării etanolului, economia este de 1 L benzină la 100 km. La utilizarea amestecurilor benzină -alcooli, un rol important în funcţionarea motorului îl are apa. Prezenţa accidentală sau prin condens, a apei în amestecul carburant, provoacă separarea benzinei din amestec, determinând astfel o funcţionare defectuoasă a motorului. Inconvenientul se poate îndepărta prin adăugare de benzen. *Gazoholul*, utilizat in SUA este un amestec de 90% benzină neetilată si 10% etanol. Alcoolii sunt corozivi pentru metale ca Mg, Zn si aliaje (alama, bronzul) şi influenţează nefavorabil unele materiale plastice. Utilizarea lor implică reconsiderarea materialelor folosite în circuitul de alimentare a metanolului. Alcoolii au călduri de vaporizare mult mai mari decât benzina (CH_3OH de 220 kcal/L, C_2H_5OH de 174 kcal/L, benzina 60 kcal/L). Din acest motiv un motor care funcţionează numai cu alcool nu poate demara la temperaturi scăzute. Experimental

s-a constatat că această temperatură nu trebuie să fie mai mică de 12°C. Pentru asigurarea pornirii la temperaturi scăzute, se adaugă cantități mici de butan şi izopentani. În cazul folosirii alcoolilor drept combustibili, raportul de compresie trebuie mărit de la 9 la 10,5…14 ceea ce duce la mărirea jiglerelor şi alte modificări care nu mai permit revenirea la benzină. Consumul de carburant este mai mare şi rezervoarele pentru alcooli trebuie mărite cu 60-80% pentru asigurarea autonomiei de mers. Utilizarea metanolului care este toxic implică şi condiții speciale de protecție. În privința motorinelor există dovezi că ar putea fi înlocuite cu uleiuri vegetale. Chiar cu modificările motoarelor, utilizarea alcoolilor drept carburanți este avantajoasă dacă aceştia se obțin la un preț de cost scăzut. Carburanții viitorului deschid noi căi de cercetare în domeniul chimiei în sensul descoperirii şi sintetizării unor noi combustibili dar şi în domeniul construcțiilor de autovehicule, în sensul utilizării unor materiale noi pentru construcția motoarelor.

8.3. SĂ NE REAMINTIM

- Combustibilii sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care, printr-o reacție de ardere sau printr-o reacție nucleară, degajă o cantitate mare de căldură.
- Combustibilii chimici (căldura se degajă într-o reacție de ardere) pot fi: solizi, lichizi, gazoşi, naturali, artificiali, sintetici.
- Combustibilii chimici sunt amestecuri de substanțe organice (conțin atomi de C, H, S, O, N ş.a.), substanțe minerale (prin ardere se transformă în cenuşă) şi apă (umiditatea combustibilului).
- Puterea calorică Q a unui combustibil reprezintă cantitatea maximă de căldură care se degajă la arderea completă a unei unități de combustibil (kg pentru combustibilii solizi şi lichizi şi normal m^3 pentru cei gazoşi).
- Puterea calorică se exprimă în kJ/kg, kJ/Nm^2, kcal/kg ş.a.
- După cum apa rezultată prin ardere se consideră în gazele de ardere în stare de vapori sau în stare lichidă, puterea calorică se exprimă în putere calorică inferioară Q_i, respectiv putere calorică superioară Q_s.
- Benzinele sunt amestecuri de hidrocarburi care conțin 5-10 atomi de carbon în moleculă. Sunt combustibili pentru motoare cu aprindere prin scânteie (m.a.s.).
- Motorinele sunt amestecuri de hidrocarburi care conțin în moleculă 12-20 atomi de carbon în moleculă. Sunt combustibili pentru motoarele cu aprindere prin compresie (m.a.c.).
- Benzilele şi motorinele se obțin prin distilarea primară a petrolului.
- Capacitatea antidetonantă a unei benzine se apreciază prin cifra octanică (C.O.).
- Capacitatea de autoaprindere a unei motorine se apreciază prin cifra cetanică (C.C.).
- Calitatea benzinelor şi a motorinelor se îmbunătățeşte prin adăugare de aditivi (au roluri bine determinate).

8.4. REZUMAT

Combustibilii sunt surse de căldură, calitatea lor se apreciază prin puterea calorică, care este determinată de compoziția combustibilului. Îmbunătățirea calității lor se realizează prin utilizarea aditivilor. Majoritatea combustibililor convenționali lichizi sunt obținuți din petrol şi mulți dintre ei, prin ardere, alături de căldură generează produşi nocivi pentru mediu. Se cunosc şi procedee obținere a combustibililor lichizi neconvenționali care prin ardere să nu formeze compuşi poluanți, dar pentru utilizarea lor sunt necesare modificări esențiale ale arzătoarelor.

8.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să definești combustibilii, puterea calorică, puterea calorică superioară, puterea calorică inferioară.
  - ❑ Să definești benzinele, motorinele.
  - ❑ Să definești cifra octanică și cifra cetanică.
  - ❑ Să clasifici combustibilii după criteriile: stare de agregare și proveniență.
  - ❑ Să caracterizezi un combustibil dacă cunoști compoziția chimică a acestuia.
  - ❑ Să explici calitatea unei benzine în funcție de conținutul în olefine.
  - ❑ Să alegi, optim, un combustibil solid dacă cunoști umiditatea și conținutul în compuși anorganici.
  - ❑ Să propui metode de îndepărtare a poluanților care rezultă prin arderea combustibililor și să identifici o benzină și o motorină de calitate dacă cunoști cifra octanică, respectiv cifra cetanică.
  - ❑ Rezolvă problema 6 de la sfârșitul unității de învățare.

8.6. EXERCIȚII ȘI PROBLEME

1. Care hidrocarbură degajă la arderea unui 1 kg o cantitate mai mare de căldură, propanul sau metanul?
2. Echivalentul caloric al unui combustibil este 1,6. Ce semnificație are informația?
3. Definiți: cifra cetanică și cifra octanică.
4. Ce semnificație are informația: o benzină are cifra octanică 92?
5. Ce puteți spune despre o motorină cu cifra cetanică 60?
6. Echivalentul caloric al unui combustibil este 1,2. Care este puterea calorică inferioară, (Q_i) a combustibilului?

   R: 8400 kcal

Unitatea de învățare nr. 9
LUBRIFIANȚI. ABRAZIVI

Introducere

Procesele în care intervin suprafețe în mişcare necesită lubrifianți. Lubrifianții micşorează forțele de frecare dintre suprafețe, diminuând uzura lor, dar îndeplinesc şi alte roluri prezentate în această unitate de învățare.

Dacă la suprafața materialelor, în contact şi în mişcare, se poate produce uzura acestora, în multe situații prelucrarea suprafețelor se realizează prin abraziune, folosind diferite materiale şi/sau corpuri abrazive.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti lubrifianții şi materialele abrazive;
- clasifici lubrifianții şi materialele abrazive după diferite criterii;
- explici proprietățile de interes practic ale lubrifianților şi ale materialelor abrazive;
- explici unele mecanisme de lubrifiere;
- evidențiezi rolul aditivilor în lubrifianți şi în materialele abrazive;
- efectuezi calcule chimice prin care se pot evalua lubrifianții;
- reliefezi impactul acestor materiale şi ale produselor lor de utilizare asupra mediului;
- defineşti mărimile şi parametrii care caracterizează un lubrifiant.

Cuprins

9.1. Lubrifianți 78
9.1.1. Noțiuni generale 78
9.1.2. Clasificare şi proprietăți generale 78
9.1.3. Lubrifianți solizi 79
9.1.4. Lubrifianți lichizi 79
9.1.5. Vaseline şi unsori (lubrifianți plastici) 81
9.2. Uzura suprafețelor. Abraziunea 82
9.3. Să ne reamintim 84
9.4. Rezumat 84
9.5. Autoevaluare 84
9.6. Exerciții şi probleme 84

9.1. LUBRIFIANȚI

9.1.1. Noțiuni generale

Lubrifianții sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care au proprietatea de a micşora forțele de frecare între doua suprafețe metalice în contact, diminuând uzura acestora şi preluând o parte din căldura produsă în timpul frecării. În afara rolurilor amintite, lubrifianții protejează suprafețele împotriva fenomenului de coroziune, îndepărtează corpurile străine formate în timpul frecării, împiedică pătrunderea corpurilor străine între suprafețele lubrifiate, corpuri capabile să producă uzură prin abraziune.

Frecarea este un proces complex de natura moleculară, mecanică şi energetică care se manifestă între două suprafețe de contact aflate în mişcare relativă. Procesele de frecare - ungere - uzură sunt studiate de ştiința denumită *tribologie* (tribos = frecare, logos = ştiința). Termenul a fost propus, pentru prima data, de savantul englez O. Tabor în anul 1954.

9.1.2. Clasificare şi proprietăți generale

După proveniență lubrifianții se pot clasifica în *lubrifianți naturali* (aer, grafit), *artificiali* (uleiuri şi unsori minerale) şi *sintetici* (uleiuri siliconice, sulfurile de molibden şi de wolfram, clorit de zinc, azotura de bor, oxizi metalici, compuşi macromoleculari etc.).

După starea de agregare, se cunosc şi se utilizează lubrifianți *gazoşi* (aerul), *lichizi* (uleiuri vegetale şi animale, uleiuri siliconice), *plastici sau semilichizi* (săpunuri şi acizi graşi, unsori şi vaseline) şi *solizi* (grafitul, metalele şi compuşii lor, grăsimile, săpunurile, compuşii macromoleculari).

După interacțiunea cu suprafețele, lubrifianții pot fi *de udare* (care interacționează cu suprafața lubrifiată) şi *hidrodinamici* (care nu interacționează cu suprafețele, realizând o separare fizică a acestora).

Pentru ca o substanță să fie lubrifiant, trebuie să prezinte aderență la suprafață, să formeze un film elastic, continuu şi durabil (proprietatea de *onctuozitate*), să prezinte stabilitate termică, coeficient de fricțiune mic, granulație fină şi uniformă, inerție chimică adică să nu corodeze suprafețele metalice şi să nu se altereze în timp.

Protejarea suprafețelor şi reducerea frecării poate decurge după mai multe mecanisme:

- *lubrifiere hidrodinamică*, Fig. 9.1.a, în care un strat gros de lubrifiant previne contactul fizic al suprafețelor;
- *lubrifiere elastohidrodinamică*, Fig. 9.1.b, în care se dezvoltă un film protector, subțiat la punctul de contact, cu proprietăți interfaciale puternice. Acest mecanism implică un consum mult mai redus de lubrifiant față de tipul precedent descris.

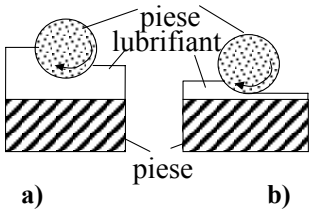


Fig. 9.1. *Mecanisme de lubrifiere*
a) hidrodinamică
b) elastohidrodinamică

- *lubrifiere cu strat limită* se manifestă la aditivarea lubrifianților cu materiale care se adsorb specific pe suprafețele de protejat, cum sunt substanțele tensioactive. Pe suprafețele metalice de exemplu, acizii graşi, alcoolii graşi, cetonele etc. se adsorb şi realizează un film monomolecular (cu grosime de 2,5…10 nm) cu proprietăți superficiale specifice. În planul de alunecare, datorită opoziției grupărilor hidrocarbonate, adeziunea este slabă şi alunecarea se realizează uşor, Fig. 9.2.

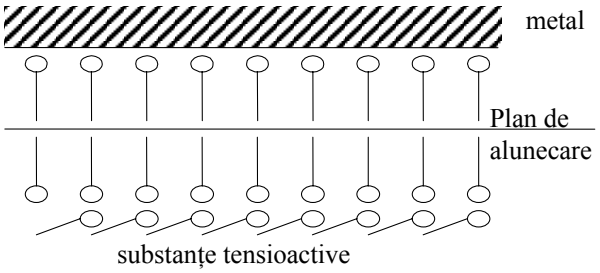


Fig. 9.2. *Lubrifiere cu strat limită*

• *lubrifiere chimică* numită şi *lubrifiere de sacrificiu* se practică la valori extrem de mari ale încărcărilor şi constă în modificarea chimică a suprafețelor pe seama reacției lor cu lubrifianții. Acest mecanism se regăseşte doar la lubrifianți aditivați special cu compuşi cu clor, sulf şi fosfor.

9.1.3. Lubrifianți solizi

Eficacitatea lubrifianților solizi este determinată, pe lângă proprietățile lor şi de rugozitatea şi de tehnologia de prelucrare a suprafeței suport. Din categoria lubrifianților solizi fac parte următoarele grupe: substanțe cu structură cristalină lamelară (grafit, disulfura de molibden şi de wolfram etc.), metale moi (Sn, Pb, In, Ba, Ag, Cu, ln), substanțe anorganice de conversie, formate in timpul frecării prin interacția suprafețelor metalice cu aditivii din lubrifianți (oxizi, sulfuri, cloruri, fosfați metalici etc.), substanțe anorganice nemetalice (sticla, silicați, carburi). În substanțele cu structură lamelară se exercită legături puternice între atomii din acelaşi plan şi legături mai slabe între atomii din planuri diferite, legături care permit alunecarea straturilor între suprafețele de frecare având ca efect diminuarea coeficientului de frecare.

În cazul lubrifierii cu grafit, în procesul de frecare pe suprafața metalului se formează un strat de oxid şi role de grafit care transformă mişcarea de alunecare în mişcare de rostogolire, micşorând coeficientul de fricțiune.

Lubrifierea cu disulfura de molibden, MoS_2, se realizează prin legarea puternica a atomilor de sulf de suprafața metalului, probabil prin formare de sulfuri şi a atomilor de molibden de stratul de atomi de sulf. Sulfura de molibden se poate obține şi direct, în procesul de frecare, prin reacția sulfului din adezivii uleiurilor cu pulberea de molibden.

9.1.4. Lubrifianți lichizi

Lubrifianții lichizi artificiali sunt *uleiuri minerale*. Se cunosc şi se utilizează şi lubrifianți sintetici ca de exemplu poliglicolii, policlorfluoretilena, esterii unor acizi dibazici, siliconii.

Uleiurile minerale, se obțin prin distilarea în vid a păcurii. În procesul de distilare se obțin uleiuri, vaseline şi asfalt. Uleiurile sunt ***amestecuri*** de alcani, alchene, cicloalcani, hidrocarburi aromatice, compuşi ciclici cu azot şi sulf cu masa moleculara cuprinsă între 300 şi l000 unități atomice de masă. Prezența alcanilor (parafinelor) este dorită în compoziția uleiurilor în timp ce olefinele (alchenele) şi compuşi cu sulf diminuează mult calitățile unui lubrifiant.

Rafinarea uleiurilor obținute prin distilare se realizează cu acid sulfuric concentrat sau prin tratare cu solvenți selectivi ca propanul sau SO_2 lichid (procedeul Edeleanu). Prin rafinare cu solvenți se obțin uleiuri de calitate superioară. După rafinare, uleiurile se decolorează cu pământuri decolorante obținându-se *uleiurile brute* cărora li se adaugă aditivi, transformându-le în *uleiuri lubrifiante.* Lubrifierea cu uleiuri se realizează prin mecanismul de ungere cu strat limită.

Clasificarea uleiurilor lubrifiante se poate face după compoziție în uleiuri neaditivate şi uleiuri aditivate.

În funcție de utilizarea lor, uleiurile utilizate la noi în țară pot fi:

- uleiuri *regular* (ML) pentru m.a.s.
- uleiuri *premium* (MM) care pot fi utilizate atât la motoare cu aprindere prin scânteie, m.a.s., cât şi la cele cu aprindere prin compresie, m.a.c.
- uleiuri *heavy duty* (MS) pentru m.a.s. şi m.a.c.
- uleiuri *super heavy duty* (DG, DM, DS) pentru m.a.c.

Uleiurile pentru condiţii severe şi foarte severe se clasifică, funcţie de viscozitatea lor, în:
- uleiuri multigrad (pentru iarnă-vară) cum este 15W40 utilizat la m.a.s.
- uleiuri pentru motoare Diesel supraalimentate ca DS30 şi DS30-SUPER, pentru m.a.c.
- uleiuri de rodaj
- uleiuri pentru transmisii (cutii de viteză, diferenţiale) ca T90EP2 (aditivat) şi T90 (neaditivat)
- uleiuri pentru instalaţii hidraulice (H), electroizolante (Tr), pentru prelucrarea metalelor (P), pentru tratamente termice (TT).

Cifrele care urmează după simbolurile literale, indică în fiecare caz, viscozitatea cinematică a uleiului, la 50 ^oC, exprimată în cSt.

Uleiurile sintetice se obţin prin amestecarea şi omogenizarea a diferiţi compuşi organici astfel încât ei au o compoziţie riguros constantă (care nu depinde de exemplu de proveniența materiilor prime, cum este cazul uleiurilor minerale a căror calitate depinde şi de petrolul supus prelucrării). La prepararea acestor uleiuri se urmăreşte realizarea unei bune stabilităţi termice precum şi o viscozitate puţin dependentă de temperatură. Uleiurile sintetice conţin în compoziţia lor siliconi, fluorocarburi, derivaţi cloruraţi, poliglicoli, amine aromatice etc.

Onctuozitatea este proprietatea de ungere respectiv capacitatea uleiurilor de a forma prin adsorbţie la suprafaţa metalelor, pelicule aderente. Adsorbţia se datorează prezenţei în ulei a substanţelor cu legături polare care preexistă în ulei sau care se adaugă sub formă de aditivi.

Viscozitatea, caracterizează frecarea internă a lubrifiantului, rezistenţa sa la curgere.

În industria lubrifianţilor se determină viscozitatea dinamică, η, exprimată în Poise (P) şi viscozitatea cinematică, $\nu = \eta/\rho$, exprimată în Stokes (St). Viscozitatea dinamică a uleiurilor lubrifiante este, la temperatura camerei de 90…115 cP. Ca unitate de măsură comercială se foloseşte însă gradul Engler de viscozitate, ^oE, care arată raportul dintre timpul de scurgere a 200 cm^3 ulei (aflaţi la o anumită temperatură, T) şi timpul de scurgere a 200 cm^3 apă distilata (la 20^oC). Determinarea practică se realizează cu viscozimetrul Engler. Timpului corespunzător scurgerii apei distilate este o constantă de aparat (K_a).

Variaţia viscozităţii unui ulei cu temperatura se exprimă prin *indicele Dean-Davis (DD* sau *IV)*. Indicele de viscozitate Dean-Davis se stabileşte prin compararea uleiului dat cu două uleiuri de referinţă; un ulei a cărui viscozitate variază foarte puţin cu temperatura (I.V.= l00) şi unul a cărui variaţie este foarte mare (I.V.= 0).

Din valorile viscozităţilor cinematice, ν, exprimate în cSt la 37,8 ^oC (100 ^oF) se calculează I.V. cu relaţia:

$$\text{I.V.} = \frac{\nu_0 - \nu_{ulei}}{\nu_0 - \nu_{100}} \cdot 100 ,$$

unde: ν_0 - viscozitatea cinematică a uleiului cu I.V. = 0

ν_{100} : viscozitatea cinematică a uleiului cu I.V. = 100

Cu cât indicele I.V. este mai mare cu atât variaţia viscozităţii cu temperatura este mai mică şi uleiul se poate utiliza într-un interval de temperatură mai mare. Viscozitatea optimă este considerată viscozitatea minima la care pelicula de ulei nu se rupe. Din acest motiv vara se folosesc uleiuri mai viscoase şi iarna uleiuri mai fluide.

Densitatea uleiurilor, ρ, variază între 0,88 şi 0,99 g/cm^3.

Culoarea uleiurilor este cuprinsă în gama de la galben-verzui până la maro şi se intensifică prin utilizare când lubrifianţii se şi opacizează.

Punctul de inflamabilitate, reprezintă temperatura minima la care vaporii de ulei se aprind în prezența unei flăcări. Acesta se determină experimental cu aparatul Marcuson sau cu aparatul Pensky-Martens. Punctul de inflamabilitate este o măsură a volatilității (reduse) a unui ulei şi are valori cuprinse între 200…250 ^{o}C.

Aciditatea se apreciază prin *indicele de aciditate, I_a*, definit *ca numărul de mg de KOH care neutralizează acizii conținuți într-un gram de ulei*. Aciditatea se datorează prezenței în ulei a acidului sulfuric utilizat în procesul rafinării şi care nu a fost neutralizat, precum şi a altor substanțe cu caracter acid din păcură; ea creşte în timpul utilizării datorită formării produşilor de oxidare cu caracter acid. Valoarea maximă admisă este 0,15. Uleiurile cu valori mari ale I_a, corodează suprafețele metalice cu care vin în contact.

Gradul de nesaturare, exprimat prin *indicele de iod I_i*, *indică numărul de grame de iod care se adiționează la compuşii nesaturați din l00 g ulei*. Pentru lubrifianți valoarea maximă admisă este cuprinsă între 4 şi 6. Indicele de iod este o măsură a stabilității termice a uleiului. Uleiurile cu grad mare de nesaturare se oxidează uşor formând produşi de oxidare corozivi, sau se polimerizează transformându-se în *gume*, produse solide care contribuie la abraziunea suprafețelor lubrifiate.

Cifra de cocs reflectă comportamentul la încălzire a lubrifiantului; ea este exprimată prin conținutul de reziduuri solide (cocs) rezultate la încălzirea uleiului în absența aerului. Valoarea maximă admisă este 1,2%. Uleiurile cu valori mari ale cifrei de cocs depun, în timpul funcționării, *calamina*, care produce fenomenul de abraziune.

Comportarea la răcire este caracterizată prin punctul de congelare care reprezintă temperatura la care uleiurile îşi pierd fluiditatea ca urmare a formării cristalelor de parafină. Uleiurile auto, de iarnă, au punctul de congelare cuprins între -25 şi -30 ^{o}C iar cele de vară între -5 şi 0 ^{o}C.

Spumarea uleiurilor este determinată de prezența aerului sau a altor gaze dizolvate, prezență care atrage după sine o serie de inconveniente ca oxidarea uleiului sau formarea dopurilor de gaz.

În uleiuri se recomandă să nu existe apă şi compuşi minerali (anorganici).

Proprietățile uleiurilor minerale se îmbunătățesc prin adăugarea *aditivilor*. Efectul aditivilor depinde de o serie de factori printre care natura şi concentrația aditivului, prezența altor aditivi, natura uleiului, gradul de rafinare a acestuia, condițiile de utilizare, etc. Pentru ca o substanță să fie aditiv trebuie să fie solubilă în ulei pentru a preîntâmpina separarea ei în timpul stocării uleiului; să fie insolubilă în apă pentru a nu fi îndepărtată în cazul contactului uleiului cu apa; să fie stabilă la acțiunea agenților fizico-chimici; să nu corodeze; să nu distrugă materialele de etanşare (cauciuc, mase plastice); să aibă tensiune de vapori mică, pentru a nu se volatiliza la temperatura de lucru.

9.1.5. Vaseline şi unsori (lubrifianți plastici)

Vaselina naturală se obține prin prelucrarea păcurii. Are punctul de înmuiere între 35-40°C.

Vaselina tehnică se obține prin amestecarea uleiului mineral cu parafină şi cerezină.

Vaselinele se utilizează pentru protecție anticorozivă şi nu pentru ungere.

Unsorile consistente sunt lubrifianți semilichizi, recomandați pentru lubrifiere în cazurile în care dispozitivul nu poate reține uleiul lubrifiant (angrenaje deschise), mişcarea elementelor cuplei se realizează la viteze mici şi sarcini mari, când lubrifiantul trebuie să acționeze şi ca izolator prevenind pătrunderea corpurilor străine la locul de lubrifiere sau dacă lubrifierea se face la intervale mari.

Unsorile sunt dispersii de săpunuri de Li, Ca, Pb, Al, Zn, Na ale acizilor graşi (având 6 până la 22 atomi de carbon în moleculă) în uleiuri minerale sau în uleiuri sintetice.

La fel ca şi uleiurile lubrifiante şi unsorile trebuie să aibă o serie de calități care exprimă proprietățile acestora ca de exemplu:

- *Viscozitatea* care scade odată cu creşterea vitezei de deplasare ca urmare a distrugerii rețelei structurale a unsorii.
- *Consistența* apreciată prin penetrația unsorii adică prin adâncimea, măsurată în zecimi de mm, la care pătrunde un con de formă şi greutate standardizată, în timp de 5 secunde, prin cădere

liberă în unsoare.

• *Punctul de picurare* care reprezintă temperatura la care cade prima picătură din unsoare încălzită în anumite condiții. Acest punct reprezintă temperatura de trecere a unsorii din starea semisolidă în starea lichidă

• *Stabilitatea la oxidare* este o caracteristică importantă, în mod deosebit, în cazurile de lubrifiere "pe viață" (cazul unor rulmenți). Prin oxidare se formează compuşi corozivi, creşte aciditatea, se modifică culoarea. Unsoarea îşi modifică aspectul şi consistența, putându-se întări sau fluidiza.

• *Stabilitatea* unsorii, reprezintă calitatea acesteia de a-şi păstra consistența când este supusă variatelor acțiuni mecanice.

Clasificarea unsorilor s-a realizat după criteriul domeniului de utilizare, deci după proprietățile acestora. Fiecare tip de unsoare se notează printr-un simbol urmat de o cifră care reprezintă punctul de picurare, apoi simbolul cationului din săpun şi gradul de consistență; simbolurile generale sunt U - uz general, UM - utilizări multiple, RUL - rulmenți, LD - lagăre deschise, TJ - temperaturi joase, AR - antirugină etc. Astfel, simbolul U75Ca corespunde la o unsoare consistentă de uz general, cu punctul de picurare 75°C, conținând săpun de calciu.

Calitatea unsorilor se îmbunătățeşte prin adăugare de aditivi.

9.2. UZURA SUPRAFEȚELOR. ABRAZIUNEA

Alegerea incorectă a materialelor aduse în contact şi a tipului de lubrifiere conduce la uzura şi la degradarea suprafețelor. În funcție de *rezultatele* sale, fenomenul poate fi clasificat în:

- *uzură uşoară* se manifestă la suprafețe cu asperități mari când, la pornire, are loc îndepărtarea sau presarea acestora astfel încât suprafețele rezultate au un aspect neted. Acest tip de uzură se întâlneşte de exemplu, în perioada de rodaj;

- *uzură medie* se manifestă între filmele de oxizi existente pe suprafețele metalice;

- *uzură severă*, datorată adeziunii reciproce a suprafețelor aflate în contact, urmată de forfecare. Ea poate fi *cu transfer de material* care este preluat de lubrifiant dar poate lăsa suprafețele dezgolite, neprotejate sau *cu deformare plastică* (oțel, sticlă) sau *elastică* (polimeri).

În funcție de *mecanismul de acțiune*, uzura poate fi *abrazivă* datorată particulelor smulse din material sau *chimică* prin modificarea suprafeței materialului determinată de procese de oxidare (cu fragilizare), de clorurare, de sulfonare, de degradare oxidativă (în cazul polimerilor).

Adeseori nedorită, uzura stă şi la baza unor procese de prelucrare a suprafețelor numite *procese de abraziune*. Acestea constau în separarea de straturi din corpul materialului supus abraziunii, datorită muchiilor şi a vârfurilor ascuțite ale granulei de material abraziv.

Materialele abrazive sunt substanțe cristaline naturale sau sintetice, cu duritate mare, utilizate la şlefuirea sau la polizarea materialelor (metale, sticlă, lemn, minerale, pietre prețioase). Abraziunea este un proces reciproc, în sensul că şi colțurile abrazivului se tocesc. Din acest motiv abrazivul trebuie să fie sfărâmicios pentru a permite granulelor tocite să fie distruse sub presiunea de şlefuire şi pentru a favoriza regenerarea noilor muchii. Abrazivii trebuie să aibă temperaturi de topire ridicate, întrucât în timpul frecării se degajă o cantitate mare de căldură şi trebuie să fie rezistenți la acțiunea agenților chimici. În Tabelul 9.1 sunt prezentate principalele tipuri de materiale abrazive.

Dintre abrazivii sintetici cei mai utilizați sunt:

• *Carbura de siliciu*, CSi, numită şi carborund. Ea se obține prin topirea nisipului cuarțos, a cuarțului măcinat sau a deşeurilor din cuarț, cu materiale carbonifere ca antracitul sau cocsul de petrol. Se prezintă sub forma unor cristale cubice galbene în lumină reflectată sau hexagonale incolore. Impuritățile îi pot conferi şi alte culori. Materialul are punct de topire ridicat, 2700°C, nu reacționează cu apa şi cu acizii minerali cu excepția HF. Materialul are densitate mică (d = 1,75 g/cm^{3}) iar la temperaturi de peste 1000°C poate reacționa cu azotul, cu clorul, cu monoxidul de carbon, cu oxizi

metalici, cu metale topite ca Mg, Fe, Co, Ni, Cr, Pt. Zincul, plumbul şi cuprul nu reacţionează cu CSi şi de aceea carbura de siliciu se recomandă pentru şlefuirea acestor metale.

Tabelul 9.1. *Materiale abrazive*

Natură chimică	Materiale abrazive	
	Naturale	**Sintetice**
Bogate în alumină	şmirgel, corindon	Corindon (electrocorindon, electrocorund, aloxită), electrorubin (alundur, abrazit)
Silicaţi puri	cuarţ, cremene, kiselgur, gresie	Sticle (flint)
Silicaţi micşti	tripoli (diatomit), piatra ponce, argila sticloasă, feldspaţi, granit	
Cu conţinut de carbon sau carburi	diamant	Carbura de siliciu (carborund), carbura de bor (metalita), diamant
Oxizi, hidroxizi	oxid roşu de fier (ocru)	Dioxid de ceriu, hidroxid de ceriu, oxid de calciu
Siliciuri, boruri, nitruri		Siliciură de bor (cristalon), nitrură de bor (elbor, carbobor), nitrură de siliciu

• *Azotura (nitrura) de siliciu*, Si_3N_4, se obţine prin sinteză la 1300-1500 ^oC sau în reacţia dintre SiO_2 cu cărbune, în atmosferă de azot, sub formă de pulbere albă, microcristalină, cu punct de topire de 2800 ^oC Este rezistentă la acţiunea agenţilor chimici. La temperaturi peste 400 ^oC reacţionează cu topiturile alcaline şi cu unii oxizi metalici.

• *Carbura de bor*, B_4C numită şi *metalită*, se obţine sub forma unor cristale romboedrice, de culoare neagră, extrem de dure şi greu fuzibile ($T_t = 2350^oC$), cu mare inerţie chimică.

• *Azotura de bor*, BN, este un compus polimeric cu structură hexagonală stratificată, numită de aceea şi *grafit alb*; ea poate prezenta şi o formă polimorfă similară cu a diamantului, de culoare cenuşie. Se obţine prin topirea boraxului ($Na_2B_4O_7$) cu clorură de amoniu (NH_4Cl) la 1500-2000 ^oC, la presiuni ridicate de $(5…9) \cdot 10^4$ atm.

• *Siliciura de bor*, SiB_3 şi SiB_6, cu aspect metalic şi conductibilitate electrică se obţine în cuptoare electrice prin sinteză din elemente (Si + B).

Materialele abrazive se livrează sub formă de paste sau corpuri abrazive.

Pasta abrazivă este un produs consistent, format din pulberi abrazive aglomerate cu un liant.

Corpurile abrazive sunt produse fasonate, obţinute din granule de material abraziv, legate între ele prin intermediul unui liant. Se utilizează în acest scop lianţi anorganici (ceramici, minerali, sticloşi sau magnezieni) sau organici (lacuri, răşini sintetice, cauciuc natural sau sintetic). Corpurile abrazive pot avea diferite forme: disc (pietre de polizor), disc lamelar, manşon cilindric, con spiralat, spirală, sfoară.

Abrazivii pe suport se obţin prin fixarea granulelor cu ulei sau cu alt liant pe suport de hârtie sau pe ţesătură apretată obţinându-se foi, coli, rulouri, benzi sau discuri.

Alegerea tipului de abraziv este dictată de caracteristicile materialului de prelucrat (duritate, fragilitate, punct de topire, proprietăţi chimice). Astfel, carbura de siliciu se utilizează pentru şlefuirea materialelor mai puţin rezistente (materiale neferoase, fierul de turnare, piatra, marmura, lemnul) în timp ce dioxidul de ceriu, CeO_2, ocrul de fier şi corindonul se pot utiliza la şlefuirea sticlelor şi a oţelurilor speciale iar materialele foarte dure se şlefuiesc cu pulbere de diamant.

Granulaţia pulberilor abrazive influenţează aspectul suprafeţei şlefuite, astfel încât fluxul operaţiilor de corectare a dimensiunilor şi a aspectului unei piese începe cu prelucrarea cu particule grosiere şi se sfârşeşte cu utilizarea unor granulaţii foarte fine.

9.3. SĂ NE REAMINTIM

- Lubrifianții sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care au proprietatea de a micșora forțele de frecare între două suprafețe metalice în contact, diminuând uzura acestora şi preluând o parte din căldura produsă în timpul frecării.
- Prin utilizare se intensifică culoarea uleiurilor lubrifiante.
- Indicele de aciditate I_a reprezintă numărul de mg de KOH care neutralizează acizii conținuți într-un gram de produs (combustibil sau lubrifiant).
- Indicele de iod I_I arată numărul de grame de iod care se adiționează la compuşii nesaturați din 100 g de ulei.
- Unsorile sunt dispersii de săpunuri ale acizilor graşi în uleiuri minerale sau în uleiuri sintetice.
- Materialele abrazive sunt substanțe cristaline, naturale sau sintetice, utilizate la şlefuirea sau la polizarea materialelor

9.4.REZUMAT

În unitatea de învățare se prezintă cunoştințe generale despre lubrifianți, ca de exemplu clasificarea, obținerea şi indicatori de calitate ai lubrifianților. Nu lipsesc noțiunile legate de abraziune şi exemple tipice de abrazivi.

Materialele prezentate au o largă utilizare în domeniul tehnic şi economic, ca de exemplu prelucrarea şi utilizarea materialelor metalice şi nu numai.

9.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti lubrifianții şi materialele abrazive.
  - ❑ Să defineşti unsorile.
  - ❑ Să defineşti indicele de aciditate şi indicele de iod;
  - ❑ Să alegi, optim, un ulei lubrifiant dacă cunoşti indicele de aciditate sau indicele de iod.
  - ❑ Să defineşti gradul Engler de viscozitate;
  - ❑ Să faci deosebirea între vaseline şi unsori;
  - ❑ Să defineşti fenomenul de abraziune;
  - ❑ Să identifici calitățile unui abraziv.
  - ❑ Rezolvă problema 7 de la sfârşitul unității de învățare.
  - ❑ Rezolvă problema 11 de la sfârşitul unității de învățare.

9.6. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

7. Ce diferență există între compoziția uleiurilor minerale şi a celor sintetice?
8. Un lubrifiant are indicele de iod de 1,4 g I_2/100 g ulei. Ce semnifică această informație?
9. Un lubrifiant are indicele de aciditate de 0,05 mg KOH/g ulei. Exprimați în cuvinte semnificația acestei valori.

10. Care sunt asemănările şi care sunt deosebirile dintre vaseline şi unsori? Sunt interschimbabile cele două categorii de materiale?

11. Ce material abraziv alegeți pentru a şlefui un oțel moale. Dar un oțel dur? Dar diamantul?

12. Soluția acidă obținută la extracția, în apă distilată, a acizilor din 50 mL ulei cu ρ = 0,8 g/mL, a fost titrată cu 2 mL KOH cu T = 0,0028 g/mL. Calculați indicele de aciditate al uleiului.
R: 0,14

13. Pentru determinarea acidității unui produs petrolier, soluția acidă obținută prin extracția acizilor din 40 mL ulei cu ρ = 0,82 g/mL, s-a titrat cu 0,5 mL soluție exact m/2 de KOH. Ce indice de aciditate are produsul?
R: 1,70

14. Iodul care se adiționează la hidrocarburile nesaturate din 0,5 g ulei lubrifiant se poate titra cu 10 mL soluție de $Na_2S_2O_3$ cu T = 0,00158 g/mL. Ce indice de iod are uleiul?
R: 2,54

15. Dacă 200 mL de ulei mineral, aflat la 298 K, se scurg prin orificiul calibrat al viscozimetrului Engler în 285 s, să se determine viscozitatea uleiului, la 298 K, dacă timpul de scurgere a 200 mL de apă, aflată la 293 K, este de 105 s.
R: 2,71 ^oE

16. Un volum de 200 mL de ulei sintetic, aflat la 300 K, se scurge prin orificiul calibrat al viscozimetrului Engler în 350 s. Să se determine viscozitatea uleiului la temperatura de efectuare a determinării dacă se cunoaşte constanta aparatului de 50.
R: 7 ^oE

17. În cât timp, (s), vor curge din viscozimetru 400 mL produs petrolier dacă viscozitatea produsului este 1,4 ^{0}Engler şi constanta viscozimetrului, K_a = 60?
R: 168 s

18. Câte mg de KOH se vor utiliza pentru a neutraliza acizii din 80 g de ulei dacă indicele de aciditate al uleiului este 0,6?
R: 48 mg

Unitatea de învățare nr. 10
COMPUŞI MACROMOLECULARI ORGANICI

Introducere

Cerința de cantități mari de materiale cu proprietăți fizice, mecanice, chimice etc. remarcabile, a stimulat activitatea de cercetare în domeniul materialelor implicit în domeniul obținerii şi prelucrării compuşilor macromoleculari organici şi a materialelor plastice.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- definești compuşii macromoleculari;
- clasifici compuşii macromoleculari după tipul reacției de obținere şi după tipul materiilor prime utilizate;
- dai exemple de materiale industriale din categoria compuşilor studiați;
- identifici unele aplicații ale compuşilor macromoleculari;
- enumeri proprietățile esențiale ale compuşilor macromoleculari de polimerizare şi de policondensare;
- explici comportamentul compuşilor macromoleculari în diferite condiții de întrebuințare;
- corelezi proprietățile compuşilor macromoleculari cu structura lor chimică;
- propui metode de reciclare a compuşilor macromoleculari.

Cuprins

10.1. Compuşi macromoleculari organici 87
10.1.1. Compuşi macromoleculari de polimerizare 87
10.1.2. Compuşi macromoleculari de policondensare 90
10.1.3. Polimeri organici cu siliciu 92
10.2. Să ne reamintim 92
10.3. Rezumat 93
10.4. Autoevaluare 93
10.5. Exerciții şi probleme 93

Compuşii formați din molecule uriaşe, în care o anumită secvență de atomi se repetă de un număr mare de ori se numesc *compuşi macromoleculari.* Secvența de atomi care se repetă poartă numele de *unitate structurală*.

Compuşii macromoleculari se pot grupa în două mari clase: compuşi macromoleculari organici şi compuşi macromoleculari anorganici.

10.1. COMPUŞI MACROMOLECULARI ORGANICI

Prin reacţia unui număr mare de molecule mici ale unui compus sau a câtorva (2…n), se obţin compuşi macromoleculari organici numiţi generic "polimeri". Reactantul sau reactanţii se numesc *meri* sau *monomeri* iar transformarea se numeşte *reacţie de polimerizare*:

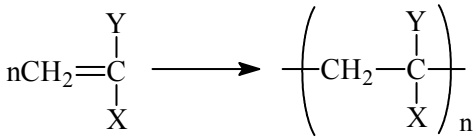
$$nA \rightarrow (A)_n$$

Numărul merilor din molecula produsului de reacţie, n, se numeşte *grad de polimerizare*; în funcţie de valoarea lui n se disting dimeri (n = 2), trimeri (n = 3), oligomeri (uzual n < 50), respectiv polimeri în care n poate avea valori de ordinul sutelor până la sute de mii.

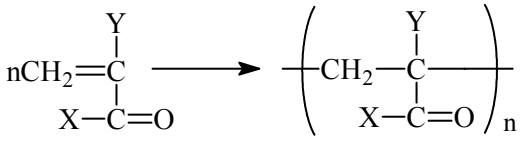
10.1.1. Compuşi macromoleculari de polimerizare

Aceşti produşi se obţin pornind de la monomeri care conţin cel puţin o legătură dublă în moleculă.

Dacă reactantul conţine o singură legătură dublă între doi atomi de C se numeşte *monomer vinilic*. Polimerizarea constă în unirea unităţilor structurale prin legăturile care se formează după desfacerea uneia dintre cele două legături ale legăturii duble:



Dacă monomerul vinilic este un derivat al acidului acrilic, poartă numele de *monomer acrilic*.



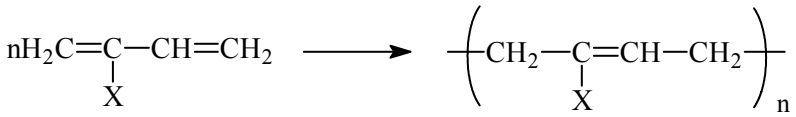
În Tabelul 10.1 sunt prezentaţi câţiva polimeri vinilici si acrilici şi câteva caracteristici ale acestora.

O polimerizare vinilică este şi obţinerea politetrafluoretenei numită industrial *teflon*.

$$F_2C = CF_2 \rightarrow (F_2C{-}CF_2)_n$$

Teflonul este un material cu rezistenţă termică remarcabilă ($T_{înmuiere}$ = 327 °C, $T_{descompunere}$ = 450 °C) de aceea este utilizat ca înlocuitor de metale în dispozitive antifricţiune (bucşe, garnituri, lagăre) putând fi prelucrat mecanic prin strunjire. Teflonul prezintă inerţie chimică foarte bună de aceea se utilizează pentru obţinerea de acoperiri protectoare (filme, plăci) în fabricarea utilajelor chimice, a recipienţilor din industria produselor alimentare, casnice etc.

Alţi monomeri cu utilizări majore conţin două legături duble C=C separate de o legătură simplă, numite *legături duble conjugate*. Aceştia sunt *monomeri dienici* iar prin polimerizare rezultă produşi care conţin câte o legătură dublă în unitatea structurală numiţi *polimeri dienici*:

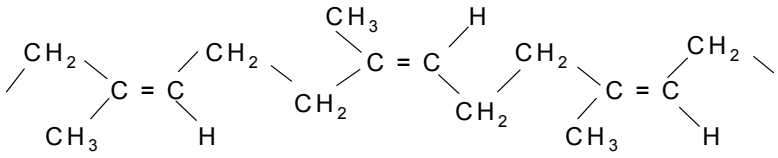


Tabelul 10.1. *Polimeri vinilici şi acrilici uzuali*

X	Y	Monomer	Polimer	Cod	Proprietăţi şi utilizări
Polimeri vinilici					
-H	-H	$H_2C = CH_2$ Etenă	$-(H_2C-CH_2)_n-$ Polietenă	HDPE LDPE	Masă albă rigidă (polietena de înaltă densitate, HDPE) sau flexibilă (polietena de joasă densitate, LDPE), translucidă, cu bună rezistenţă mecanică (ambalaje), electrică (izolatori) şi chimică (recipienţi şi căptuşeli la utilaje chimice)
$-CH_3$	-H	$H_2C=CH$ | Propenă CH_3	$(H_2C-CH)_n$ | Polipropenă CH_3	PP	Masă plastică albă, uşor rigidă (ambalaje, "rafie") cu proprietăţi de izolator electric
$-CH_3$	$-CH_3$	$H_2C=C(CH_3)_2$ Izobutenă	$(H_2C-C(CH_3)_2)_n$ Poliizobutenă	PiB	Lichid viscos utilizat ca adaos la uleiurile lubrifiante
$-C_6H_5$	-H	$H_2C=CH$ | Stiren C_6H_5	$(H_2C-CH)_n$ | Polistiren C_6H_5	PS	Pentru "n" mari, sticlă transparentă, prelucrabilă mecanic (dispozitive antifircţiune). Izolator electric. Prelucrat în structură afânată, are foarte bună rezistenţă la şoc (polistiren antişoc sau "zăpadă artificială", amphora)
-Cl	-H	$H_2C=CH$ | Cl Clorură de vinil	$(H_2C-CH)_n$ | Cl Policlorură de vinil	PVC	Plastifiată, se utilizează pentru fabricarea de tuburi, ţevi, folii (depuse pe suport textil, linoleum), ca izolator pentru cabluri electrice, căptuşeli pentru utilaje chimice, ca fibră - în fabricarea de filtre.
Polimeri acrilici					
-OH	-H	$H_2C=CH$ | COOH Acid acrilic	$(H_2C-CH)_n$ | COOH **Acid poliacrilic**	PAcA	Polimer hidrosolubil utilizat ca agent floculant
$-NH_2$	-H	$H_2C=CH$ | $CONH_2$ Acrilamidă	$(H_2C-CH)_n$ | $CONH_2$ Poliacrilamidă	PAA	Polimer hidrosolubil utilizat ca agent floculant în tratarea apei, în recuperarea petrolului, înlocuitor de piele în tratarea arsurilor
$-OCH_3$	$-CH_3$	$C(CH_3)=CH_2$ | $COOCH_3$ Metacrilat de metil	$(C(CH_3)-CH_2)_n$ | $COOCH_3$ Polimetacrilat de metil	PMMA	Sticlă transparentă cu rezistenţă mecanică bună, sticla "plexi"
-CN	-H	$H_2C = CH$ | Acrilonitril CN	$(H_2C-CH)_n$ | Poliacrilonitril CN	PNA	Poliacrilonitril, Fibră sintetică (MELANA) sau masă plastică prelucrabilă mecanic

Polimerii dienici prezintă proprietăți elastice (sunt elastomeri): dacă asupra lor se aplică o forță de tracțiune, după încetarea acesteia polimerul își reia forma inițială. Dacă valoarea forței de tracțiune depăşeşte o valoare limită, deformarea este ireversibilă iar polimerul intră în regim de "curgere".

Cauciucul natural este un polimer dienic cu structura cis-poli(izoprenului). El se extrage sub forma unei dispersii coloidale numită *latex* din sucul unor varietăți de plante tropicale cum este şi arborele de cauciuc, *Hevea Brasiliensis*. Cauciucul se obține prin "spargerea" latexului cu acid acetic sau cu acid formic. Coagulatul este prelucrat mecanic prin calandrare pentru omogenizare, apoi este tras în foi galben-brune translucide şi elastice.



cis poliizopren (cauciuc natural)

Izomerul trans al poliizoprenului se numeşte *gutapercă* şi are proprietăți elastice foarte reduse. Cauciucul natural se utilizează pentru fabricarea de obiecte goale în interior, jucării, şi pentru impermeabilizarea țesăturilor. Lanțurile macromoleculare care alcătuiesc structura cauciucului se rigidizează la temperaturi sub 10 ^{0}C, când se obține o structură "înghețată" cu elasticitate redusă. Pentru a preveni alunecarea lanțurilor macromoleculare şi pentru îmbunătățirea proprietăților elastice, cauciucul natural se vulcanizează.

Reacția cauciucului (natural sau sintetic) cu sulf se numeşte *vulcanizare.* Ea constă în crearea unor punți de sulf între catenele polimerice (C-S-S-C) la temperaturi de cca. 110 ^{0}C. Cauciucul vulcanizat, obținut cu cantități mici de sulf (2…4 %) are plasticitatea practic suprimată iar limitele de temperatură ale elasticității sunt lărgite față de cauciucul nevulcanizat. Cauciucul vulcanizat nu se înmoaie la cald şi îşi păstrează elasticitatea la temperaturi coborâte. Rezistența lui la rupere este mult mărită (σ_{rupere} = 300 kg · cm^{-2}). Dacă vulcanizarea se face cu cantități mari de sulf (25-40%) se obține un produs dur, cu mare rezistență mecanică, fără proprietăți elastice, casant şi bun izolator electric numit *ebonită*.

Cauciucul se dizolvă în hidrocarburi (benzen, benzină, terebentină) şi în compuşi halogenați (cloroform) dar nu se dizolvă în solvenți polari (apă, alcool, acetonă). Dizolvarea este precedată de îmbibare, cu modificarea aspectului şi a dimensiunilor. De aceea obiectele de cauciuc nu trebuie să fie aduse în contact cu solvenți lichizi hidrocarbonați şi clorurați. Vulcanizarea scade capacitatea de îmbibare a produsului.

Cantitățile mari de cauciuc cerute de practică, precum şi anumite proprietăți specifice impuse de diferiți utilizatori au determinat direcționarea cercetărilor către sinteza de materiale cu proprietăți de elastomeri numite *cauciucuri sintetice*.

Principalele tipuri de cauciucuri sintetice sunt:

a) *Cauciuc butadien-stirenic* utilizat pentru fabricarea de anvelope, în amestec cu cauciucul natural şi ingredientele necesare la vulcanizare. Lanțul macromolecular conține catene dienice alternând cu unități de tip stiren şi este uşor ramificat.

$$np H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + mp H_2C{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \rightarrow [(H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n{-}(H_2C{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}})_m]_p$$

b) *Cauciucul nitrilic* este un copolimer butadienă-acrilonitril rezistent la îmbibare, la căldură şi la solicitări mecanice

$$np H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + mp H_2C{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow [(H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n{-}(H_2C{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}})_m]_p$$

c) *Cauciucul butil* este un copolimer al butadienei cu o diolefină (izopren), obținut prin polimerizare la temperaturi foarte joase de -100^0 C. El este practic impermeabil la aer, utilizat pentru fabricarea camerelor de automobil.

Alte tipuri de cauciuc se fabrică în cantități mai mici având utilizări speciale cum este şi cazul cauciucului polisulfidic, cu foarte bună aderență la metale. Nu orice copolimer al butadienei este elastomer, copolimerul acrilonitril-butadien-stirenic (ABS) este utilizat ca masă plastică în fabricarea de obiecte electrocasnice şi ca înlocuitor al metalelor.

10.1.2. Compuşi macromoleculari de policondensare

Policondensarea este procesul de formare a polimerilor care implică condensarea chimică a monomerilor bi- sau polifuncționali. În procesul de policondensare, alături de produsul macromolecular rezultă şi un compus mic-molecular. Specific acestui procedeu este mecanismul în trepte având ca urmare o creştere în timp a lanțului macromolecular. Obținerea maselor moleculare dorite şi deci a proprietăților produsului final va depinde de timpul de reacție. Mai jos sunt prezentate câteva clase de compuşi de policondensare.

Poliesterii conțin în catena lanțului macromolecular gruparea –O–CO–, care provine din policondensarea unui alcool sau a unui fenol polihidroxilic cu un acid policarboxilic sau cu un derivat esteric al acestuia. Un reprezentant al acestei clase este numit poli(etilentereftalat), PET, şi este obținut prin polimerizarea etilenglicolului cu acidul tereftalic:

$$n\,HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + n\,HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \rightarrow$$

etilenglicol **acid tereftalic**

$$\rightarrow H[\text{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}OC{-}C_6H_4{-}CO\text{-}]_nOH + (n\text{-}1)\,H_2O$$

poli(etilentereftalat), PET

Industrial, PET se obține din reacția etilenglicolului cu tereftalatul de metil, când compusul mic-molecular eliminat este metanolul. Polimerul se poate fila iar fibra obținută se utilizează la obținerea de țesături de tip *tergal* sau pentru fabricarea de compozite armate. Produsul se poate utiliza şi pentru obținerea de ambalaje cu rezistență bună la presiune.

Policondensarea glicerinei cu acid ftalic conduce la obținerea de polimeri tridimensionali numiți *gliptali*. Ei fac parte din clasa *răşinilor alchidice.* Dacă în cursul procesului de condensare se înglobează uleiuri sicative, se obțin *răşini alchidice modificate* din care se fabrică lacuri şi vopsele dintre cele mai rezistente.

Poliamidele conțin în catena macromoleculară gruparea –NH–CO–; ele se pot obține prin reacția dintre o diamină şi un acid dicarboxilic, cum este cazul poli(hexametilenadipamidei) numită comercial Nylon 6,6:

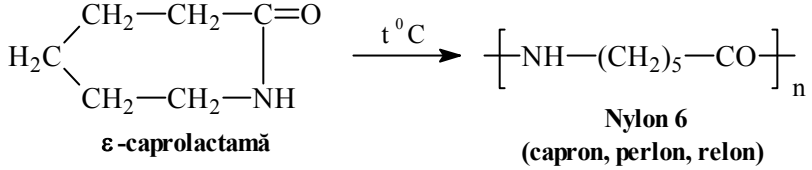
$$n\,H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 + n\,HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH \rightarrow$$

hexametilenamină **acid adipic**

$$\rightarrow H[\text{-}HN{-}(CH_2)_6{-}NH{-}OC{-}(CH_2)_4{-}CO\text{-}]_nOH + (n\text{-}1)\,H_2O$$

poli(hexametilenadipamida), Nylon 6,6

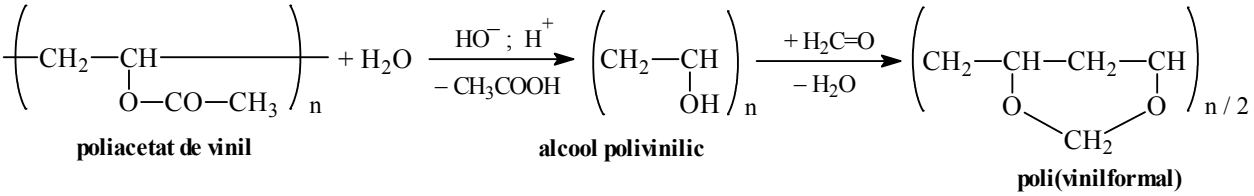
Poliamide se pot sintetiza şi prin polimerizarea cu deschidere de ciclu ca în cazul obținerii produsului Nylon 6 din ε-caprolactamă:



ε -caprolactamă **Nylon 6**
(capron, perlon, relon)

Atât ţesăturile din fibre poliesterice cât şi cele din fibre poliamidice sunt rezistente, pot fi uşor colorate, se pot prelucra în diverse texturi. Dezavantajul lor principal este acela că sunt foarte puţin higroscopice astfel încât nu pot atenua umiditatea naturală a corpului. Dintre compuşii naturali, structură de poliamidă au peptidele şi proteinele.

Poliacetali sunt compuşi obţinuţi prin policondensarea aldehidelor cu alcooli. Industrial, poliacetalii se obţin prin reacţia unui compus macromolecular (alcool polivinilic) cu aldehide. Reacţiile care duc la modificarea grupărilor funcţionale ale unui polimer, cum este şi cea descrisă se numesc *reacţii polimer analoge.* O astfel de reacţie este şi cea de obţinere a alcoolului polivinilic din poliacetat de vinil.

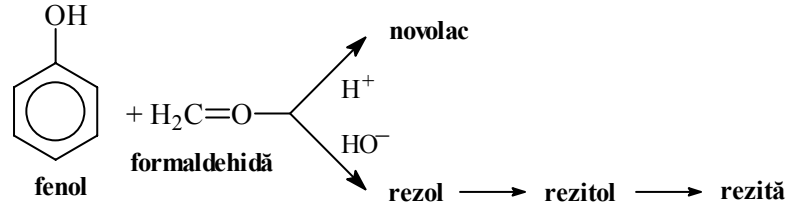


Dacă formaldehida este înlocuită cu aldehidă butirică, $CH_3–(CH_2)_2–CH=O$, produsul obţinut se numeşte poli(vinilbutiral). Acesta se poate utiliza în fabricarea pulberilor explozive. Toţi poliacetalii sunt buni adezivi. Un sortiment de poli(vinilbutiral) are, în peliculă, proprietăţi de transparenţă şi refringenţă asemănătoare sticlei şi se utilizează la obţinerea sticlelor stratificate, de siguranţă, de tipul *sticlei triplex*, folosite în fabricarea parbrizelor, a geamurilor de la clădirile înalte etc.

Fenoplaste sunt compuşi macromoleculari obţinuţi prin policondensarea fenolului cu formaldehida. În funcţie de condiţiile de reacţie se poate obţine *novolac* (policondensare în mediu acid) sau *bachelită* (policondensare în mediu alcalin).

Novolacul are o structură liniară şi se utilizează în obţinerea de lacuri electroizolante sau pentru obţinerea de mase plastice prin condensare ulterioară.

Bachelita se obţine în trei sortimente, în funcţie de regimul termic şi de durata reacţiei de policondensare: rezol (bachelită A) o masă sticloasă galbenă până la brun, solubilă în acetonă, uşor de pulverizat, se obţine la 80^0C; rezitolul (bachelită B), se obţine prin încălzirea rezolului la 150^0C timp de câteva minute şi are proprietăţi termoplastice; rezita (bachelita C), obţinută din rezitol prin prelungirea timpului de încălzire; este un produs tridimensional, reticulat, insolubil, infuzibil până la 300^0C, utilizat ca material izolator pentru întrerupătoare, prize, steckere. Rezolul amestecat cu materiale de umplutură sau impregnat în acestea şi apoi presat la cald serveşte la obţinerea de compozite cu bună rezistenţă mecanică şi electrică Dacă materialul de umplutură este o ţesătură textilă, compozita se numeşte *textolit,* dacă acesta conţine cca. 40% fibră de azbest, produsul este *azbotextolit* şi are şi bune proprietăţi ignifuge. În cazul în care materialele de umplutură sunt foi de hârtie (celuloză), produsul obţinut poartă numele de *pertinax*.



Aminoplastele sunt compuşi obţinuţi prin policondensarea unor amine cu formaldehidă. În categoria aminoplastelor intră răşinile ureo-formaldehidice şi răşinile melamino-formaldehidice utilizate pentru încleierea hârtiei, a lemnului, pentru tratarea lânii şi pentru fabricarea de mase plastice presate. Aceste răşini se folosesc şi la obţinerea unor compozite lemnoase stratificate mult utilizate în tâmplărie şi în industria mobilei: plăcile aglomerate lemnoase, PAL.

Răşinile epoxi sunt polieteri care se obţin din policondensarea unui derivat fenolic sau alcoolic cu epiclorhidrină.

Compuşii epoxidici au rezistenţă bună la temperaturi ridicate şi la intemperii şi nu sunt sensibili

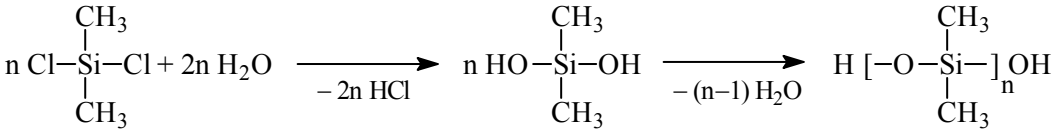
față de apă. Ei se utilizează expandați, ca spume solide cu bună rezistență mecanică, la obținerea laminatelor pentru vasele submarine, a antenelor radar, pentru încapsularea circuitelor electrice, ca izolator termic al cisternelor auto.

Pot avea loc reacții fără eliminare de produşi mic-moleculari, în procese numite *reacții de poliadiție*. Astfel se obțin *poliuretani*, prin reacția unui izocianat, RN=C=O, cu un compus cu hidrogen activ (un alcool de exemplu). Poliuretanii se prelucrează în structuri afânate celulare prin expandare. Se obțin astfel spume flexibile (buret) sau rigide utilizate ca materiale antişoc în construcția autovehiculelor.

10.1.3. Polimeri organici cu siliciu

Siliciul se află în aceeaşi grupă a sistemului periodic cu carbonul dar majoritatea proprietăților lor sunt diferite. Diferențele se datorează faptului că siliciu nu poate forma legături duble nici cu alt atom de siliciu nici cu alte elemente, ceea ce exclude existența unor posibilități de polimerizare a compuşilor lui.

Există însă compuşi ai siliciului care pot realiza reacții de policondensare numiți *polialchilsiloxani* sau *siliconi*. Se poate prepara de exemplu polidimetilsiloxan având ca precursor dimetildiclorsilanul, care supus hidrolizei formează dimetilsilandiolul instabil şi care prin eliminare de apă conduce la obținerea produsului de policondensare. Dacă se porneşte de la un alchil triclorsilan, $RSiCl_3$, se obțin polimeri tridimensionali, în care fiecare atom de siliciu este legat de trei atomi de oxigen, legați fiecare de câte un atom de siliciu.



dimetildiclorsilan **dimetilsilandiol** **poli(dimetilsiloxan)**

În funcție de structura compusului macromolecular şi de gradul de policondensare, n, siliconii se pot prezenta sub trei forme: uleiuri, vaseline şi cauciucuri.

Compuşii siliconici inferiori, uleiuri şi vaseline, au proprietăți de ungere foarte bune, sunt stabili până la 250 ^{0}C, inerți chimic, hidrofobi fiind de aceea cotați între cei mai buni lubrifianți. Cauciucul siliconic are o stabilitate termică excepțională, este hidrofob şi izolator electric dar are mică rezistență la abraziune. Se utilizează de aceea ca atare sau ca spumă siliconică în construcții, în electrotehnică, în industria constructoare de maşini pentru fabricarea garniturilor speciale. Compuşi cu structura siliconilor sunt precursori în fabricarea de (micro)fibre şi pulberi de carbură de siliciu, SiC, material utilizat în fabricarea de compozite.

10.2. SĂ NE REAMINTIM

- Compuşii macromoleculari sunt compuşi formați din molecule cu dimensiuni uriaşe. Acești compuşi se pot clasifica în funcție de proveniență, de tipul reacției de obținere, de tipul monomerilor, de proprietățile mecanice ş.a.
- Compuşii macromoleculari se obțin prin reacții de polimerizare, de policondensare, de poliadiție.
- Compuşii macromoleculari pot avea structură filiformă şi se utilizează sub formă de fire sau de fibre sintetice sau structură bi sau tridimensională (răşini).
- Compuşii macromoleculari se utilizează sub formă de compozite (mase plastice), adică în amestec cu alte materiale (materiale de umplutură, plastifianți, coloranți, agenți de întărire, stabilizanți ş.a.) care le conferă proprietăți de întrebuințare.
- Cauciucul natural este cis-poliizopropen. Forma trans se numeşte gutapercă.
- Reacția cauciucului (natural sau sintetic) cu sulf se numeşte vulcanizare.

- Cauciucul vulcanizat cu 2-4% S îşi păstrează elasticitatea şi îşi micşorează plasticitatea. Dacă vulcanizarea se realizează cu 25-40% S se obține ebonita, material cu proprietăți electroizolante.
- Bachelita sau novolacul sunt produşi de policondensare a fenolului cu aldehida formică. Bachelita prezintă proprietăți electroizolante. Novolacul se utilizează în compozitele peliculogene (lacuri şi vopsele).
- Siliconii sunt compuşi macomoleculari de policondensare. Se prezintă sub formă de uleiuri, paste, cauciucuri.

10.3. REZUMAT

În unitatea de învățare sunt prezentați compuşii macromoleculari sintetici de polimerizare şi de policondensare şi utilizările acestora în diferite domenii (industria constructoare de maşini, industria bunurilor de consum, protecția mediului etc.).

10.4. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti compuşii macromoleculari, reacția de polimerizare, reacția de policondensare.
  - ❑ Să defineşti procesul de vulcanizare, şi să explicit mecanismul procesului;
  - ❑ Să defineşti conceptele de polimer sintetic, natural şi artificial.
  - ❑ Să explici unele proprietăți ale compuşilor macromoleculari în funcție de structura lor.
  - ❑ Să clasifici compuşii macromoleculari în funcție de tipul monomerului din care se obțin.
  - ❑ Să identifici domeniile de utilizare ale compuşilor macromoleculari.
  - ❑ Să identifici metode (procedee) de îmbunătățire a calităților compuşilor macromoleculari.

10.5. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Dați exemplu de trei compuşi macromoleculari de polimerizare şi indicați trei produse pentru fabricarea cărora sunt utilizați.
2. Dați exemplu de trei compuşi macromoleculari de policondensare şi indicați trei produse pentru fabricarea cărora sunt utilizați.
3. Ce este un elastomer. Ce se întâmplă dacă roțile unui vehicul trec printr-o zonă care conține şi benzină.
4. Ce sunt: ebonita, fibrele PNA, Nylon 6, poliizoprenul, PVC? Ce utilizări au aceste materiale în practică?
5. Să se calculeze gradul mediu de polimerizare al unui poliacrilonitril cu masa moleculară medie $\overline{M}$ = 132 500.
   R: 2500
6. Care este masa moleculară a unei polietene cu gradul de polimerizare mediu de 3000?
   R: 84000
7. Masa moleculară a polipropenei obținută industrial variază între 84000 şi 126000. Între ce limite variază gradul ei de polimerizare?
   R: 2000-3000

Unitatea de învățare nr. 11
POLIMERI ANORGANICI. STICLE ŞI MATERIALE CERAMICE

Introducere

Cunoscute din cele mai vechi timpuri, sticlele anorganice şi materialele ceramice au largi utilizări şi astăzi. Prin îmbunătățirea tehnicilor şi a tehnologiilor de preparare s-au obținut materiale performante cu proprietăți care rivalizează cu cele ale metalelor.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti sticla şi materialele ceramice;
- clasifici sticla şi materialele ceramice după tipul reacției de obținere şi după tipul materiilor prime utilizate;
- dai exemple de materiale industriale din categoria compuşilor studiați;
- identifici unele aplicații ale polimerilor anorganici;
- explici diferența dintre sticlele anorganice şi sticlele metalice;
- corelezi utilizările sticlelor cu compoziția lor;
- defineşti sticlele de siguranță;
- explici mecanismele de siguranță ale sticlelor de siguranță;
- defineşti procesul de devitrificare a sticlei.

Cuprins

11.1. Polimeri anorganici. Sticle şi materiale ceramice 94
11.1.1. Sticle 94
11.1.1.1. Compoziția sticlei 95
11.1.1.2. Proprietăți generale ale sticlelor 95
11.1.1.3. Sorturi de sticle 96
11.2. Materiale ceramice 97
11.3. Să ne reamintim 98
11.4. Rezumat 98
11.5. Autoevaluare 99
11.6. Exerciții şi probleme 99

11.1. POLIMERI ANORGANICI. STICLE ŞI MATERIALE CERAMICE

11.1.1. Sticle

Sticla este un material amorf, omogen, izotrop, rezultat prin răcirea până la solidificare a unei topituri.

După natura sa, sticla poate fi *organică* (polimetacrilatul de metil, polistirenul, polidiclorstirenul) şi *anorganică*.

Sticla anorganică este un material omogen obţinut prin subrăcirea, fără cristalizare, a unui amestec de silicaţi de Na, K, Cu, B, Mg, Pb, Al etc. Sticlele anorganice sunt considerate silicaţi polimeri, caracterizaţi printr-o structură tridimensională neordonată, cu catene -Si-0-Si- interconectate într-un mod complex dar dezordonat, ceea ce determină proprietăţile specifice, deosebite de ale silicaţilor cristalini.

Pentru obţinerea sticlei se utilizează nisip, carbonat de sodiu sau de potasiu, sulfat de sodiu, calcar şi alte substanţe precum şi cioburi de sticle (refolosite) care se topesc în cuptoare speciale. Prin răcirea topiturii, fără cristalizare, se obţine sticla cu o compoziţie determinată de natura materiilor prime. Compoziţia poate fi exprimată prin oxizii corespunzători, de exemplu un sort de sticlă calcosodică s-ar putea exprima sub forma 80% SiO_2, 5% CaO, 15% Na_2O.

Alte procedee moderne, pentru obţinerea de sticle speciale, constau în depuneri de vapori de oxizi pe suprafeţe reci cu obţinerea de filme, precipitări de ceramici din soluţii prin procedee sol-gel sau prin oxidarea siliciului în filme subţiri cu obţinere de SiO_2 cu caracteristici impuse de necesităţile industriei electrotehnice.

11.1.1.1. Compoziţia sticlei

După rolul pe care-l îndeplinesc, componenţii sticlei se clasifică în:

a) *componenţi principali* care trebuie să se utilizeze în permanenţă, pentru fabricarea sticlei şi care au rol de:

- *vitrifianţi*, componenţi oxidici care pot forma singuri sticla: SiO_2, B_2O_3, P_2O_5. Ei se utilizează în proporţie de 55-95%;
- *fondanţi* care sunt oxizi ai metalelor alcaline şi au rolul de a micşora punctul de înmuiere al sticlei fiind conţinuţi în proporţie de l,5-2,5%;
- *stabilizanţi*, oxizii metalelor alcalino-pământoase, PbO, ZnO, Al_2O_3, ZrO_2 etc., care conferă stabilitate sticlei faţă de diferiţi agenţi externi. Se pot găsi în sticlă în proporţie de 2-50%.

b) *componenţi auxiliari, (modificatori)* utilizaţi pentru corectarea unor proprietăţi ale sticlei:

- *afinanţi* (agenţi de limpezire) $NaNO_3$, KNO_3, Na_2SO_4, $CaSO_4$ care, adăugaţi în proporţii mici de 0,5-1%, ca urmare a descompunerii cu formare de gaze, contribuie la limpezirea sticlei;
- *coloranţi* care după mărimea particulelor dispersate în masa sticloasă pot fi coloranţi moleculari (oxizii unor metale) sau coloidali (metale şi sulfuri de dimensiuni coloidale, aflate în suspensie în sticlă). Culoarea sticlei este determinată de natura colorantului. FeO colorează sticla în verde albăstrui, Fe_2O_3 în galben verzui, CoO şi/sau Co_2O_3 în albastru, NiO în brun gălbui (sticla sodică) sau roşu violet (sticla potasică), Cr_2O_3 în verde, CrO_3 în galben portocaliu, Cu_2O în roşu, MnO_2 în roşu violet (sticla sodică) şi albastru violet (sticla potasică) etc. Aurul coloidal colorează sticla în roşu, Se în galben şi CdS în oranj;
- *decoloranţi,* adică substanţe care au proprietatea de a decolora sticla. Decolorarea se realizează *fizic* prin complementaritatea culorilor (roşu cu verde, albastru cu portocaliu, violet cu galben) sau *chimic* prin transformarea coloranţilor în compuşi volatili:

$$Fe_2O_3 + 3\ CaF_2 = 2\ FeF_3\uparrow + 3\ CaO$$

- *opacizanţi,* substanţe care adăugate în sticlă, reduc parţial (opalescenţă) sau total (opacitate) transparenţa sticlei. Se utilizează în acest scop SnO_2, Sb_2O_3, CaF_2, Na_3AlF_6 etc.;
- alte substanţe care conferă sticlei anumite proprietăţi de utilizare ca de exemplu: rezistenţă mecanică (MgO), mărirea (ZrO_2) sau micşorarea (Al_2O_3) indicelui de refracţie, micşorarea tendinţei de cristalizare (devitrifiere) (MgO, K_2O, B_20_3), micşorarea coeficientului de dilatare termică (B_2O_3, ZrO_2, Li_2O).

11.1.1.2. Proprietăţi generale ale sticlelor

Sticlele sunt materiale dure, casante, transparente. Nu au punct de topire ci interval de

înmuiere putându-se prelucra prin turnare, sau prin suflare. Sunt rezistente la şoc termic şi la acţiunea agenţilor chimici cu excepţia HF, H_3PO_4, H_3BO_3 sau a alcaliilor topite. Rezistenţa la agenţii chimici creşte dacă pe suprafaţa sticlei se aplică o peliculă de ulei siliconic şi se tratează termic la 300-400^oC ori prin tratare cu silicaţi sau aluminaţi.

Viscozitatea sticlei este diferită în funcţie de temperatură şi de compoziţie.

Devitrifierea, este proprietatea nedorită, a sticlei de a trece din stare amorfă (sticloasă) în stare cristalină. Fenomenul se datorează dezamestecării, compoziţiei necorespunzătoare sau a răcirii bruşte a sticlei puternic încălzite.

Densitatea sticlei este cuprinsă în intervalul 2,2 g/cm^3 (sticla de silice) şi 8 g/cm^3 (sticla cristal).

Duritatea pe scara mineralogică a lui Mohs (Talc 1, Ghips 2, Calcit 3, Fluorina 4**,** Apatit 5, Feldspat 6, Cuarţ 7, Topaz 8, Corindon 9, Diamant l0) se situează în domeniul 5-6 pentru sticlele comune şi 6-7 pentru sticlele de laborator.

Coeficientul de dilatare termică, este mic şi creşte cu conţinutul de oxizi alcalini. Este direct corelat cu rezistenţa la şoc termic.

Conductibilitatea electrică este scăzută, fapt pentru care sticla este unul dintre cei mai buni izolatori electrici.

Rezistenţa mecanică a sticlelor este foarte scăzută, sticlele sunt casante.

Proprietăţile chimice ale sticlelor obişnuite sunt corelate cu compoziţia lor; majoritatea sorturilor de sticle cedează apei, în timp, ioni HO^- imprimându-i un caracter alcalin. Sticla este atacată de acidul fluorhidric ceea ce permite gravarea ei în scopuri tehnice sau estetice:

$$SiO_2 + 4\ HF = SiF_4 + 2\ H_2O \qquad SiF_4 + 2\ HF = H_2SiF_6$$

Topiturile de carbonaţi alcalini distrug sticla, formând silicaţi şi dioxid de carbon.

Aşa numita *sticlă solubilă* este silicatul de sodiu care se poate obţine în reacţia sticlei cu hidroxid şi sulfit de sodiu. Produşii rezultaţi, trataţi la cald, permit obţinerea acestui sortiment, utilizat pentru fabricarea de chituri, de cruste etc. Dacă aceiaşi produşi sunt trataţi cu acid clorhidric şi apoi se elimină apa din acidul polisilicic rezultat, se formează *silicagelul* utilizat ca agent de deshidratare care poate absorbi o cantitatea de apă de 333 de ori mai mare decât propria masă:

$$SiO_2 + \begin{cases} NaOH \\ Na_2SO_3 \end{cases} \rightarrow Na_4SiO_4,\ Na_2SiO_3 + Na_2Si_2O_5 \xrightarrow{160^oC} \textbf{sticlă solubilă}$$

$$\downarrow + HCl$$

$$\textbf{acid polisilicic} \xrightarrow[-H_2O]{} \textbf{silicagel}$$

11.1.1.3. Sorturi de sticle

Compoziţia sticlei determină proprietăţile şi domeniile ei de utilizare, cunoscându-se astfel mai multe sorturi de sticlă.

- *sticla de cuarţ* (de silice) cu un conţinut ridicat de SiO_2, 96-99%. Are temperatura de înmuiere ridicată, 1700^oC, coeficient de dilatare redus (rezistenţă la variaţii mari de temperatură), transparenţă pentru radiaţii ultraviolete (U.V). Se utilizează pentru fabricarea oglinzilor de precizie precum şi a lentilelor sau a prismelor optice şi a becurilor cu vapori de mercur;
- *sticla rubin,* se obţine prin dispersarea aurului coloidal în topitura de sticlă într-un procent de sub 0,1% şi se utilizează în fabricarea semafoarelor şi a semnalizatoarelor de cale ferată;
- *sticla optică*, se caracterizează prin omogenitate fizico-chimică, transparenţă, indici de refracţie bine determinaţi, rezistenţă la acţiunea agenţilor fizico-chimici. Se utilizează pentru confecţionarea prismelor şi a lentilelor sub denumirea de *sticle Crown* având 3-15% PbO şi BaO şi *sticlă flint* cu 15-40% PbO;
- *sticlele filtrante*, au proprietatea de a transmite selectiv radiaţiile luminoase, utilizându-se ca:

- sticle de protecție termică cu un conținut de 1-2% FeO; ele opresc radiațiile calorice din domeniul I.R.;
- sticle permeabile pentru radiații U.V, se numesc *sticlă uviol*;
- sticle de protecție împotriva soarelui reduc uniform transmiterea tuturor radiațiilor şi conțin Fe_2O_3, NiO, CoO, Cr_2O_3;
- sticle de protecție pentru sudori, impermeabile pentru radiațiile U.V., I.R. şi chiar vizibil conțin Al_2O_3, CaO, Na_2O, CoO, CuO, NiO;
- sticle împotriva strălucirii, conțin CdS, au nuanța gălbuie şi se utilizează pentru confecționarea parbrizelor în vederea protejării vederii conducătorilor auto;
- sticle de protecție împotriva radiațiilor X, cu un conținut mare de PbO şi WO_2, utilizate ca ecrane de protecție în instalațiile medicale sau unde se lucrează cu radiații X;
- sticle pentru filtre optice "*didym*" conțin oxizi de neodim, de ceriu, de uraniu sau de praseodim;

• *sticle cristal* cu un conținut mare de PbO (9-50%). Au densitate, strălucire şi indice de refracție mare şi utilizări tehnice, pentru aparatură de laborator, obiecte casnice şi decorative;

• *sticla calcosodică* şi *calcopotasică*, sau *sticla obişnuită* este utilizată pentru corpuri de iluminat, pentru geamuri, sau pentru obiecte de uz gospodăresc;

• *sticla termo- şi chimic rezistentă*, cu un conținut mic de oxizi alcalini, mai bogată în oxizi de bor, aluminiu, magneziu, calciu. Prezintă proprietăți electroizolante ridicate, rezistență la variații de temperatură. Se utilizează pentru confecționarea vaselor de laborator, a celor de uz gospodăresc, pentru tuburi electronice TV şi tuburi de raze X. După țara de proveniență se cunoaşte sticla Jena (Germania), Duran, Pyrex (Franta), Turdaterm (România);

• *sticle de siguranță,* previn formarea cioburilor periculoase în cazul şocurilor mecanice. *Sticlele securit* şi *vizurit* (steclofon) se obțin prin prelucrarea termică a sticlei. Sticla securit se obține prin răcirea rapidă în băi de ulei a sticlei înmuiate. După securizare sticla nu mai poate fi tăiată sau şlefuită. Sticla vizurit se deosebeşte de cea securit prin faptul ca în partea centrală a plăcii de geam se găseşte o zonă circulară unde tensiunile sunt diferit repartizate față de restul câmpului. Din acest motiv dacă în urma unui şoc se sparge zona centrală în mici fragmente, zona adiacentă rămâne transparentă şi invers. *Sticla triplex* este tot o sticlă de siguranță obținută prin lipirea a două plăci, de geam din sticlă obişnuită, şlefuite şi polizate, cu liant organic transparent (celuloid sau răşini vinilice);

• *sticle fototropice*, prin iradiere îşi schimbă transparența şi culoarea. Conțin substanțe care nu colorează sticla dar care se descompun reversibil sub acțiunea radiațiilor, în substanțe care o colorează. De exemplu AgCl se descompune sub acțiunea radiațiilor luminoase în Ag metalic, care fiind fin dispersat în masa de sticlă o colorează în brun cenuşiu;

• *sticla armată*, se realizează prin armare cu plase metalice în scopul măririi rezistenței mecanice;

• *sticla spongioasă*, caracterizată printr-o structură afânată, de burete, se obține prin barbotarea aerului sau a altui gaz în masa de sticlă topită. Se utilizează ca izolator termic şi fonic. Ea are densitate mică;

• *fire şi fibre de sticlă* obținute prin procedeul de trefilare, se folosesc pentru obținerea vatei de sticlă, a țesăturilor de sticlă pentru armare, în tehnica transmiterii informației la distanță (audio, video, computere), pentru fabricarea de compozite;

• *sticlele microcristaline* au structura policristalină intermediară între sticlă şi ceramică şi prezintă proprietăți asemănătoare cuarțului. Ele se obțin prin dirijarea procesului de devitrifiere a sticlei amorfe, în apropierea temperaturii de înmuiere, prin adăugare de agenți de cristalizare (nucleere) ca Au, Pt, MgO, Li_2O, TiO_2, ZrO_2 şi încălzire până la atingerea procentului dorit de cristalinitate.

11.2. MATERIALE CERAMICE

Ceramicile sunt compuşi oxidici cu structură cristalină.

Ele sunt materiale dure, greu fuzibile, proprietăți datorate faptului că adoptă aranjamente spațiale compacte, cel mai adesea cristalizând în sistemele cubic cu fețe centrate, *cfc*, sau hexagonal

compact, *hc*. Prezența defectelor de rețea poate modifica mult proprietățile ceramicilor. Dacă defectele sunt controlate atât din punct de vedere al compoziției cât şi al distribuției se obțin materiale de înaltă performanță, mult studiate şi dezvoltate în ultimul timp.

Ceramicile naturale sunt aluminosilicații (Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O) cum este *caolinul* sau aluminosilicații modificați cum sunt *marnele* care provin din interacția lentă a aluminosilicaților naturali cu carbonatul de calciu (calcar). În contact cu apa acestea devin plastice formând paste care se pot modela. În acest stadiu materialele sunt poroase, higroscopice şi fragile. Prin arderea lor se obțin structuri compacte, sticloase cu conductibilitate electrică foarte redusă, utilizate de aceea ca izolatori.

Ceramicile artificiale cu largă utilizare sunt:

- *porțelanul*, care se obține pornind de la caolin amestecat cu cuarț şi feldspați. Obiectele formate din această pastă se ard în cuptoare la 900^oC pentru obținerea unor granulații fine apoi pe ele se depune o glazură pe bază de cuarț şi marmură şi se ard din nou la 1400–1450^oC. Fabricanții tradiționali de porțelan (chinezi, japonezi, nemți, olandezi dar şi români) au rețete şi ingrediente proprii care asigură un aspect distinctiv, inconfundabil produselor lor;

- *emailurile,* care se obțin din pasta preparată prin amestecarea de feldspați, cuarț, caolin, borax dioxid de plumb şi de staniu. Culoarea emailurilor este asigurată de prezența ionilor unor metale: Co^{2+} (albastru), Cu^{2+} (roşu), U^{4+} (negru), Fe^{2+} (brun). Datorită inerției lor chimice, emailurile se utilizează la acoperirea anticorozivă a reactoarelor chimice şi a obiectelor casnice;

- *materialele refractare* se caracterizează prin temperaturi de topire foarte ridicate, peste 1600^oC, rezistență la compresiune, coeficienți de dilatare termică reduşi şi rezistență la acțiunea agenților chimici. Materialele a căror refractaritate se datorează conținutului de MgO, CaO sau Al_2O_3 se consideră bazice iar dacă au un conținut de 92–97% SiO_2 materialele sunt acide.

Materialele refractare silicioase se obțin prin prelucrarea gresiei silicioase cu liant lapte de var (*silica*) sau cu argilă (*varietatea dinas*).

Materialele aluminoase se cunosc sub numele de *şamotă*. Alte materiale refractare sunt aglomerate din oxizi de zirconiu, toriu sau beriliu, carburi de bor, de siliciu sau carburi ale metalelor tranziționale, nitruri de bor sau de siliciu sau boruri ale metalelor tranziționale.

Materialele refractare se utilizează la căptuşirea cazanelor, a furnalelor, a reactoarelor, a cuptoarelor în care au loc procese la temperaturi ridicate, în aeronautică şi în tehnica spațială.

11.3. SĂ NE REAMINTIM

- Sticla este un material amorf, omogen, izotrop.
- Componenții principali care trebuie să se utilizeze în permanență pentru fabricarea sticlei sunt: vitrifianții, fondanții şi stabilizanții.
- Sticlele securit, vizurit (steclofon), triplex (duplex) sunt sticle de siguranță, adică nu formează cioburi periculoase în cazul şocurilor mecanice.
- Sticlele fototropice îşi schimbă transparența şi culoarea prin iradiere.
- Acidul fluorhidric HF reacționează cu sticla. Nu se poate păstra în vase confecționate din sticlă şi se utilizează pentru gravarea sticlei
- Materialele ceramice sunt compuşi oxidici cu structură cristalină.
- Ceramicele naturale sunt alumino-silicați (caolin, marne...)
- Printre ceramicele artificiale cu largă utilizare se pot aminti: porțelanul, emailul, materialele refractare, etc.

11.4. REZUMAT

Sticla anorganică (de silicați) este un material amorf, omogen şi izotrop. Este un compus macromolecular (silicați polimeri) cu structură tridimensională neordonată cu catene -Si-O-Si-.

Se obține prin tehnologii specifice şi în funcție de compoziție are utilizări speciale. Sticlele sunt materiale dure dar casante. Fiind materiale amorfe nu au punct de topire fix, ci interval de înmuiere. Sunt rezistente la acțiunea majorității agenților chimici, cu excepția acidului fluorhidric, acidului fosforic, acidului boric sau a alcaliilor în topitură.

11.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să explici diferențe şi asemănările dintre sticlele de silicați şi sticlele metalice.
  - ❑ Să identifici calitățile sticlelor de siguranță
  - ❑ Să clasifici sticlele în funcție de utilizări
  - ❑ Să explici rolul componenților din sticlă.
  - ❑ Să explici modelând prin ecuații chimice de ce nu se poate păstra HF în vase de sticlă.

11.6. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

8. Explică asemănările şi deosebirile dintre sticla vizurit şi sticla securit.

9. Prin ce se deosebeşte sticla triplex (duplex) de sticla obişnuită?

10. Ce diferență structurală este între sticlă şi ceramică? Ce consecințe practice decurg din această diferență?

11. Care dintre următoarele soluții nu pot fi păstrate şi care nu se recomandă să fie păstrate un timp îndelungat în vase de sticlă: o soluție concentrată de acid sulfuric, o soluție concentrată de acid fluorhidric, o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, benzină, ulei. Explicați răspunsul!

12. Ce este un material ceramic? Instalația de sinteză a acidului clorhidric poate fi alcătuită din vase emailate?

Unitatea de învățare nr. 12
SURSE CHIMICE DE CURENT ELECTRIC. PILE PRIMARE

Introducere

In procesele chimice, energia chimică se poate transforma în energie termică sau în energie electrică. Transformarea energiei chimice în energie electrică se realizează în sisteme denumite pile electrochimice (celule galvanice).

Competențe

La sfârşitul acestei unităţi de învăţare vei fi capabil să:

- defineşti sursele chimice de curent electric;
- corelezi proprietăţile chimice ale metalelor cu comportarea lor într-o pilă galvanică;
- clasifici sursele chimice de curent electric;
- simbolizezi pilele, să redai prin ecuaţii chimice procesele care au loc în timpul funcţionării unor pile (REMA);
- efectuezi calcule chimice pentru determinarea f.e.m. a unei pile;
- identifici calităţile unei pile şi impactul acestora asupra mediului înconjurător.

Cuprins

12.1. Conversia electrochimică a energiei 100
12.2. Pile primare 103
12.3. Să ne reamintim 105
12.4. Rezumat 105
12.5. Autoevaluare 105
12.6. Exerciţii şi probleme 105

12.1. CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ A ENERGIEI

Un *electrod* este un conductor electronic (metal, grafit) aflat în contact cu un conductor ionic (soluţie sau topitură de electroliţi). La interfaţa conductor electronic/conductor ionic au loc reacţii cu transfer de electroni care pot fi reacţii de oxidare sau reacţii de reducere. Dacă presupunem că un metal, M, este conductorul electronic şi o soluţie de sare a lui care conţine ioni M^{z+} este conductorul ionic, reacţiile se petrec sunt:

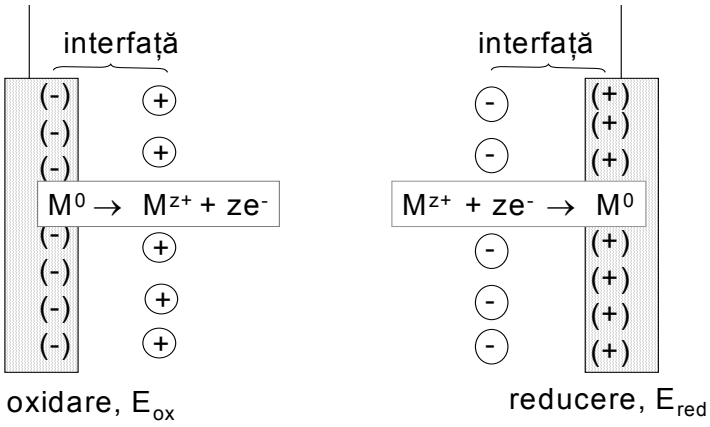


Fig. 12.1. *Reacții de electrod*

Electronii rezultați în procesul de oxidare nu pot exista liberi în soluții de aceea în urma acestor reacții, *pe suprafața metalului* rezultă sarcini electrice negative. Datorită atracției electrostatice în apropierea suprafeței se vor afla particule încărcate electric (ioni), cu sarcini de semn contrar, realizând o interfață cu sarcini electrice separate numită *strat dublu electric*.

Stratul dublu electric are, simplist vorbind, structura unui condensator şi este caracterizat de o diferență de potențial numită *potențial de electrod*. Dacă reacția desfăşurată pe electrod este o reacție de oxidare, potențialul se numeşte *potențial de oxidare, E_{ox}*. Reacția de reducere este caracterizată de un *potențial de reducere, E_{red}*.

Pilele electrochimice sau *celulele galvanice* sunt sisteme care transformă energia chimică în energie electrică şi în care reacțiile de la electrozi au loc spontan, când aceştia sunt reuniți printr-un circuit exterior (consumator). Acestea sunt sisteme producătoare de energie electrică.

Sediul proceselor de oxidare (polul negativ) este *anodul* iar sediul proceselor de reducere (polul pozitiv) este *catodul* pilei.

Potențialul unui electrod nu se poate determina în valoare absolută ci doar relativ față de un electrod cu care alcătuieşte o pilă. Convențional, se determină potențialul electrozilor relativ la *electrodul standard de hidrogen, ESH*, pentru care se consideră $E_{ox} = E_{red} = 0$ V.

Un ESH este un electrod alcătuit dintr-o placă de platină pe care se barbotează hidrogen la 1 atm, tot sistemul fiind imersat într-o soluție de acid clorhidric cu concentrația protonilor (H^+) 1m, la temperatura de 25 ^oC (298 K).

Metalele care funcționează ca anod într-o pilă având catodul ESH sunt metale active. Metalele care au rol de catod într-o pilă având anodul ESH sunt metale pasive sau metale nobile.

Orice electrod poate funcționa într-o pilă fie ca anod fie drept catod, în funcție de electrodul partener. Pentru un electrod dat $E_{ox} = -E_{red}$.

Potențialul de electrod depinde de natura metalului, M, de concentrația (molară) a speciilor ionice, c_{Mz+} şi de temperatură, T, conform cu *relația Nernst a potențialului de electrod.*

În condiții standard, la 298 K şi 1 atm, relația lui Nernst se poate scrie:

$$E_{red} = E^0_{red} + \frac{0{,}059}{z} \lg c_{M^{z+}}, \text{ [V]}.$$

Potențialul unui electrod, măsurat la 298 K, pentru care concentrația speciilor ionice este unitară, se numeşte *potențial standard de electrod*, E^0_{red}.

Uzual un electrod se caracterizează prin potențialul său de reducere. Reactivitatea unui metal (sau a unei specii ionice) poate fi apreciată prin potențialele standard de reducere, E_{red}^0, prezentate în Tabelul 6.2. Metalele active au potențiale standard de reducere negative iar metalele pasive au potențiale standard de reducere pozitive.

Într-o celulă galvanică specia care are potențialul de reducere mai mic se oxidează şi constituie anodul celulei iar cea cu potențialul de reducere mai mare se reduce constituind catodul acesteia:

$$E_{red}^{anod} < E_{red}^{catod} \qquad \text{sau} \qquad E_{(-)} < E_{(+)}$$

Convențional, o pilă se simbolizează descriindu-se lanțul electrochimic:

(–) *anod / electrolit / catod* (+) sau: (–) *anod / electrolit anodic // electrolit catodic / catod* (+)

Presupunem că o pilă funcționează după următorul lanț electrochimic, producând o diferență de potențial teoretică, E:

$$(-) \quad M_1 / M_1^{z1+} // M_2^{z2+} / M_2 \ (+)$$

cu:

$$E_{M1} < E_{M2} \quad \text{şi} \quad E = E_{(+)} - E_{(-)} \quad \text{sau} \quad E = E_{ox} + E_{red}$$

Potențialului E, întotdeauna pozitiv, se numeşte *forță electromotoare, f.e.m.,* şi se exprimă în volți.

În absența curentului electric (când pila nu furnizează curent) reacțiile care au loc la electrozi sunt reacții de echilibru; când se închide circuitul printr-un consumator, reacțiile de electrod decurg practic într-un singur sens (oxidare anodică şi reducere catodică).

$$(-) \quad M_1 \rightarrow M_1^{z1+} + z_1e^-$$
$$(+) \quad M_2^{z2+} + z_2e^- \rightarrow M_2$$
$$\text{REMA:} \quad M_1 + M_2^{z2+} \rightarrow M_1^{z1+} + M_2$$

Reacția globală care descrie funcționarea unei pile se numeşte *reacție electromotrice activă, REMA.*

Exemplu. Simbolizează pila formată dintr-o electrodă de Ag/Ag^+, 10^{-6} m şi una de Zn/Zn^{2+}, 10^{-1} m. Arată REMA pilei şi calculează f.e.m. (E).

Rezolvare:

• simbolizarea şi REMA pilei:

$$(-) \quad \underset{10^{-1}\text{ m}}{Zn/Zn^{2+}} \ // \ \underset{10^{-6}\text{ m}}{Ag^+/Ag} \ (+)$$

anod (–) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ oxidare

catod (+) $Ag^+ + 1\ e^- \rightarrow Ag$ reducere

$$Zn + 2\ Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag$$

• din Tabelul 6.2 folosim valorile potențialelor standard de reducere pentru electrodele pilei:

$$E^0_{Ag^+/Ag} = +0{,}799\ V \cong 0{,}8\ V; \qquad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V \cong -0{,}76\ V.$$

• cu relația lui Nernst, calculăm potențialul de reducere la electrode:

la anod: $$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 + \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{-1} = -0{,}7895\ V;$$

cum la anod are loc fenomenul de oxidare, $E_{ox} = +0{,}7895$ V;

la catod: $E_{Ag^+/Ag} = +0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-6} = +0,446$ V; $E_{red} = +0,446$ V.

- f.e.m. a pilei, $E = E_{ox} + E_{red}$; $E = (0,7895 + 0,446)$ V; $E = 1,2355$ V.

sau $E = E_{red}^{(+)} - E_{red}^{(-)}$; $E = +0,446 - (-0,7895)$; $E = 1,2355$ V

Pilele electrochimice constituie o sursă alternativă de energie, nepoluantă şi silenţioasă. Limitările utilizării lor sunt date în primul rând de raţiuni economice.

Pilele se clasifică în trei categorii:

- *pile primare* în care producerea de energie se realizează pe seama reactanţilor, existenţi în pilă în cantităţi limitate şi care *nu se pot regenera* prin electroliză;
- *pile secundare* sau *acumulatori* în care reactanţii, aflaţi în cantitate limitată în pilă *se pot regenera* prin electroliză;
- *pile de combustie* alimentate continuu cu reactanţi în timpul funcţionării.

12.2. PILE PRIMARE

Pilele primare reprezintă - istoric vorbind - prima sursă de energie electrică prin lanţul electrochimic propus de **Volta**:

(–) Zn / H_2SO_4 / Cu (+)

urmat apoi de pila **Daniel-Jacobi**:

(–) Zn / $ZnSO_4$ / $CuSO_4$ / Cu (+).

Aceste pile şi altele similare, au un timp de viaţă scurt datorat consumării rapide a anodului, sunt dificil de manevrat (electrolitul este lichid) dar au demonstrat posibilitatea practică de realizare a unui dispozitiv care să producă curent electric pe seama unei reacţii chimice.

În laborator se utilizează **pile de concentraţie**. Acestea sunt pile primare în care anodul şi catodul sunt formate din acelaşi metal dar concentraţiile ionice sunt diferite:

(–) $M / M^{z+}, c_1 // M^{z+}, c_2 / M$ (+), $c_1 < c_2$

$$E = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_2}{c_1}, \text{ [V]}.$$

Exemplu. Simbolizează pila formată din electrodele Zn/Zn^{2+}, 10^{-6} m şi Zn/Zn^{2+}, 10^{-10} m şi calculează f.e.m. (E).

Rezolvare:

- simbolizarea pilei:

(–) Zn/Zn^{2+} (10^{-10} m) // Zn^{2+}/Zn (10^{-6} m) (+)

- $E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-6}}{10^{-10}}$; $E = 0,118$ V.

Dintre pilele primare cu utilizare practică se pot aminti pila cu oxid de mercur, HgO (Malory) şi pila cu oxid de argint, Ag_2O (Reuben).

Pila Malory şi funcţionarea acesteia se simbolizează prin următorul lanţ electrochimic:

(–) Zn / KOH / HgO.C (+)

REMA pilei:

anod (–) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$ oxidare

catod (+) $HgO + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Hg^o + 2HO^-$ reducere

$Zn^{2+} + 2HO^- \rightarrow Zn(OH)_2$

$Zn + HgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Hg$

Pila Reuben şi funcţionarea acestei se simbolizează prin lanţul electrochimic prezentat mai jos, iar REMA sunt asemănătoare cu cele ale pilei Malory:

(–) Zn / KOH / Ag_2O.Ag (+)

Pilele cu anod de litiu (Baterii 4V), realizate în ultimii ani, prezintă calităţi deosebite prezentând timpi de descărcare foarte lungi. Ele funcţionează numai în solvenţi neapoşi întrucât litiul este extrem de reactiv ($E^0 = -3,11V$)

Dacă se lucrează cu electrolit lichid, atunci solventul este organic: carbonat de propilenă, dimetoxietan, γ-butirolactonă şi acetonitril, iar sărurile dizolvate pentru mărirea conductibilităţii pot fi: $LiCrO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$ etc.

Dacă se construiesc pile cu electrolit solid, se utilizează LiI ca electrolit datorită conductibilităţii bune pe care o are la temperatura camerei. Se dezvoltă şi pilele cu electrolit alcătuit din materiale ceramice cu conducţie ionică şi /sau electronică.

Pila litiu - dioxid de mangan se poate construi capsulată. Ea are anodul de litiu, catodul de piroluzită (amestec de piroluzită – oxizi de litiu), iar electrolitul este un amestec de carbonat de polietilenă sau polipropilenă şi un adaos de ioni de litiu (asigură conducţia). Pila este simbolizată:

(–) Li / carbonat de polietilenă + Li^+ / $Li_2O \cdot MnO_2$ (+)

iar caracteristicile ei sunt: E = 3,6 V; U = 2,8 V.

Pila litiu - clorură de tionil are ca electrolit $LiAlCl_4$ în care se dizolvă $SOCl_2$, anodul este din litiu metalic iar conductorul catodic este din cărbune deci lanţul electrochimic poate fi scris:

(–) Li / $LiAlCl_4$ / $SOCl_2$ - C (+)

iar caracteristicile ei sunt:E = 3,65 V, U = 3 V. Timpul de depozitare este între 5 şi 10 ani.

Bateria se fabrică în producţie de serie şi se utilizează în domeniul militar.

Pila litiu - iod este utilizată, datorită timpului de descărcare foarte lung (peste 10 ani) pentru stimulatoarele cardiace.

Pila este simbolizată:

(–) Li / LiI / I_2 – Pt (+)

iar caracteristicile ei sunt: E ~ 4 V, U = 3 V.

12.3. SĂ NE REAMINTIM

- Pilele electrochimice (celulele galvanice) sunt sisteme care transformă energia chimică în energie electrică.
- O pilă electrochimică este alcătuită din două electrode. La anod (polul negativ) au loc procese de oxidare (cedare de electroni), la catod (polul pozitiv) se produc procese de reducere (acceptare de electroni).
- Dintre două metale care formează o pilă, rol de anod are metalul cu potențial standard de reducere mai negativ.
- Convențional, o pilă se simbolizează:
  (-) anod/electrolit/catod (+) sau
  (-) anod/electrolit anodic//electrolit catodic/catod (+).
- În pilele primare, reactanții, în cantitate limitată, după epuizare nu se pot regenera prin electroliză.
- Pilele de concentrație sunt pile primare în care anodul şi catodul sunt formați din acelaşi metal, dar concentrațiile ionice sunt diferite. Într-o asemenea pilă, concentrația electrolitului din spațiul anodic c_1 trebuie să fie mai mică decât concentrația din spațiul catodic c_2 ($c_1 < c_2$).
- În timpul funcționării pilei de concentrație, cele două concentrații se egalizează.
- În pilele cu anod de litiu nu se utilizează electroliți apoşi.

12.4. REZUMAT

În unitatea de învățare sunt definite şi clasificate pilele galvanice. Se prezintă simbolizarea, funcționarea şi modul de calcul al f.e.m. Succint, sunt exemplificate câteva dintre pilele primare, convenționale şi neconvenționale cu aplicații practice.

12.5. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti electrodul, sursele chimice de curent electric, pilele primare.
  - ❑ Să identifici, dintre două metale, care poate avea rol de anod, respectiv de catod într-o pilă galvanică.
  - ❑ Să utilizezi tabele, grafice, diagrame din care să-ți poți lua datele pentru calculul f.e.m. a unei pile.
  - ❑ Să simbolizezi o pilă, cunoscând componentele sale şi să modelezi REMA pilei.
  - ❑ Să identifici impactul unei pile uzate asupra mediului.
  - ❑ Să propui metode pentru micşorarea (eliminarea) impactului materialelor dintr-o pilă uzată asupra mediului.
  - ❑ Să rezolvi problema 8 de la sfârşitul unității de învățare.
  - ❑ Să rezolvi problema 10 de la sfârşitul unității de învățare.

12.6. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Ce sunt pilele electrochimice?
2. Ce este o pilă primară?
3. Folosind valorile potențialelor standard simbolizați o pilă în care cuprul să fie anod respectiv o pilă în care cuprul să fie catod.

4. După modelul pilei Malory simbolizați REMA corespunzătoare pilei Reuben.

5. Simbolizați celulele galvanice a căror REMA este:
   $Zn + 2\ HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
   $Fe + 2\ AgNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + 2\ Ag$

6. Precizați care din următoarele reacții sunt posibile:
   a) $Cu + FeCl_2 \rightarrow$; b) $Cu + AgNO_3 \rightarrow$; c) $Fe + AgNO_3 \rightarrow$; d) $Au + HCl \rightarrow$

7. O celulă galvanică este alcătuită dintr-un electrod standard de fier şi un electrod standard de zinc. Să se simbolizeze pila, să se scrie reacțiile care au loc la electrozi, REMA şi să se calculeze forța electromotoare a celulei.
   R: 0,323 V

8. Care este f.e.m. a unei pile alcătuite dintr-un electrod de Zn în soluție 0,01m de $ZnCl_2$ respectiv un electrod de aluminiu imersat în $AlCl_3$ 0,001m.
   R: 0,897 V

9. O pilă are electrozii: Mg/Mg^{2+}, m/10 şi Fe/Fe^{2+}, m/100. Să se simbolizeze pila şi să se calculeze f.e.m.
   R: 1,46 V

10. Se consideră pila formată din doi electrozi de cupru în soluții de Cu^{2+} cu concentrațiile 10^{-2} m respectiv 10^{-6} m. Simbolizați pila şi calculați forța electromotoare a ei.
    R: 0,118 V

11. Forța electromotoare a unei pile formată din doi electrozi de argint este 0,118 V. Care este concentrația electrolitului de la catod dacă anodul este introdus într-o soluție 10^{-3} m? Simbolizați pila şi arătați ce reacții se produc în timpul funcționării.
    R: 10^{-5} m

Unitatea de învățare nr. 13
SURSE CHIMICE DE CURENT ELECTRIC. PILE SECUNDARE

Introducere

În industria auto, şi nu numai, se utilizează ca surse de energie electrică, pilele secundare (acumulatorii). Avantajul constă în posibilitatea de reîncărcare, adică de regenerare a materialelor, consumate în timpul funcționării, prin procesul de electroliză.

Competențe

La sfârşitul acestei unități de învățare vei fi capabil să:

- defineşti acumulatorii;
- diferențiezi acumulatorul acid de acumulatorul alcalin;
- simbolizezi acumulatorul acid şi reacțiile chimice care generează curent electric;
- simbolizezi acumulatorul alcalin şi reacțiile chimice care generează curent electric;
- identifici calitățile unui acumulator;
- identifici impactului acumulatorilor asupra mediului înconjurător.

Cuprins

13.1. Pile secundare (acumulatori) 107
13.1.1. Acumulatori acizi 108
13.1.2. Acumulatori alcalini 109
13.1.3. Acumulatori cu anod de litiu 109
13.2. Să ne reamintim 110
13.3. Rezumat 110
13.4. Autoevaluare 110
13.5. Exerciții şi probleme 110

13.1. PILE SECUNDARE (ACUMULATORI)

Acumulatorii sunt celule electrochimice care pot acumula energie electrică sub formă de energie chimică. De aceea ei trebuie întâi "încărcați" pentru a putea livra mai târziu energie electrică sub formă de curent continuu. Un acumulator descărcat se poate reîncărca; această succesiune încărcare-descărcare se numeşte *ciclu*.

Încărcarea unui acumulator se face prin electroliză, pe baza unei reacții inverse celei prin care s-a produs curent (REMA). Acumulatorii sunt celule galvanice care după ce funcționează ca o pilă la descărcare, se pot regenera prin electroliză, la încărcare.

Pentru a putea fi folosiți în practică, acumulatorii trebuie să îndeplinească anumite condiții:

- reacția de bază trebuie să fie rapidă;
- conductivitatea electrică a reactanților trebuie să fie suficient de mare pentru a limita pierderile de energie în interiorul acumulatorului;
- reacția electrochimică trebuie să fie reversibilă deci reacțiile secundare trebuie să fie practic inexistente, pentru că afectează reacția principală sau, prin prezența produşilor secundari, o pot anihila complet;
- în stare încărcată electrozii trebuie să fie nepolarizabili, adică supratensiunile pe catod şi pe anod trebuie să fie foarte reduse;
- acumulatorul trebuie să rămână funcțional atât la livrare continuă de energie cât şi la funcționare în şocuri;
- procedeul de "încărcare", electroliza, trebuie să dureze puțin;
- numărul de cicluri încărcare-descărcare suportat de acumulator trebuie să fie foarte mare (timp de viață lung);
- acumulatorul să fie alcătuit din materiale convenabile din punct de vedere economic.

Mărimile electrice prin care se caracterizează un acumulator sunt densitatea masică de energie, W_g, densitatea volumică de energie, W_v, numărul de cicluri încărcare-descărcare şi randamentul de energie, η_E:

$$\eta_E = \frac{\text{energie ce poate fi cedată la descărcare}}{\text{energie ce poate fi preluată la încărcare}} \cdot 100\ [\%]$$

Funcție de tipul electrolitului, acumulatorii se clasifică în acumulatori acizi şi acumulatori alcalini.

13.1.1. Acumulatori acizi

Acumulatorul care îndeplineşte aproape ideal condițiile anterior enumerate este *acumulatorul cu plăci de plumb* sau acumulatorul acid (G. Plante, 1859). Schema acumulatorului este prezentată în Fig. 13.1. Lanțul electrochimic care descrie celula galvanică este:

$$(-)\ Pb\ /\ PbSO_4,\ H_2SO_4\ /\ PbO_2 \bullet Pb\ (+)$$

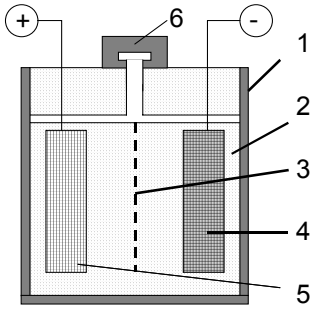


Fig. 13.1. *Celula unui acumulator cu plumb*
1. carcasă
2. electrolit
3. separator
4. placă de plumb
5. PbO_2 / Pb
6. ştuțuri de umplere

Reacțiile de la electrozi în timpul descărcării sunt:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ H^+ + SO_4^{2-}$$

$$(-)\quad Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2\ e^-; \qquad Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

$$(+)\quad PbO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2\ H_2O \qquad Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

$$\text{REMA:}\quad Pb + PbO_2 + 2\ H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O.$$

Plăcile electrozilor sunt confecționate din plumb, aliat cu 5...10% stibiu pentru limitarea coroziunii. Constructiv, sunt realizate tip rețea sau grătar pentru a avea o suprafață cât mai mare.

Catodul (+) este alcătuit dintr-o placă de plumb pe care este depusă o pastă de dioxid de plumb deci electrodul poate fi simbolizat ca PbO_2/Pb. Separatorul este o sită de PVC, de cauciuc dur sau de material celulozic impregnat, cu menirea de-a împiedica scurt-circuitarea acumulatorului prin contactul intern între plăcile diferit polarizate.

Electrolitul este o soluție de acid sulfuric 30...40% (ρ = 1,21...1,28 g/cm^3), funcție de tipul acumulatorului.

Carcasa este alcătuită din material plastic iar la bateriile mari din cauciuc rezistent.

Caracteristicile acumulatorului sunt: E = 2,14 V; $U_{inițial}$ = 2,1 ... 1,9 V; U_{final} = 1,6...1,75 V; W_g = 30...40 Wh/kg, numărul de cicluri de încărcare-descărcare: 1000...8000 la un timp de viață de 5...7 ani, η_E = 75...85%. Uzual se construiesc baterii de 3 sau 6 elemente legate în serie, cu tensiuni nominale de 6 V respectiv 12 V, utilizate pentru autovehicule.

În timpul descărcării se consumă acid sulfuric şi se obține apă, soluția de electrolit se diluează, astfel încât concentrația soluției de electrolit (sau densitatea ei) reprezintă o măsură a gradului de încărcare a acumulatorului. Se recomandă să nu se lucreze cu acumulatori pentru care concentrația soluției de acid sulfuric este mai mică de 18%.

13.1.2. Acumulatori alcalini

Electrolitul utilizat în acumulatorii alcalini este hidroxidul de potasiu. Se utilizează cu precădere*:* *acumulatorul fier-nichel* (T.A. Edison, 1901) şi *acumulatorul cadmiu-nichel* (W. Jungner, 1899).

Ambele tipuri au catodul confecționat din oxid de nichel (III) hidratat (oxohidroxid de nichel (III)) masa anodică este pulbere de fier sau de cadmiu şi electrolitul este o soluție 20% de KOH (ρ = 1,17 g/cm^3). Lanțurile electrochimice se pot simboliza:

	Acumulatorul Fe-Ni	**Acumulatorul Cd-Ni**
	(–) Fe | KOH | NiOOH · Ni (+)	(–) Cd | KOH | NiOOH · Ni (+)
(-)	$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$ $Fe^{2+} + 2\ HO^- \rightarrow Fe(OH)_2$	$Cd^0 \rightarrow Cd^{2+} + 2\ e^-$ $Cd^{2+} + 2\ HO^- \rightarrow Cd(OH)_2$
(+)	$2\ NiOOH + 2\ e^- + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Ni(OH)_2 + 2\ HO^-$	
REMA	$Fe + 2\ NiOOH + 2\ H_2O \rightarrow \rightarrow Fe(OH)_2 + 2\ Ni(OH)_2$	$Cd + 2\ NiOOH + 2\ H_2O \rightarrow \rightarrow Cd(OH)_2 + 2\ Ni(OH)_2$
Caracteristici:	E = 1,33 V; W_g = 15-22 Wh/kg; η_I = 50%	E = 1,42 V; W_g = 15-28 Wh/kg; η_I = 65%

Se observă că electrolitul nu participă la reacțiile din pile.

Avantajele acumulatorilor alcalini se referă la posibilitățile lor de manevrare şi de întreținere uşoară. Ei se utilizează pentru alimentarea cu energie a aparaturii electrice şi electro-casnice, mass-media, iluminat şi pentru vehicule mici.

13.1.3. Acumulatori cu anod de litiu

Similar pilelor primare cu litiu, acumulatorii cu anod de litiu (acumulatori neconvenționali) utilizează electroliți neapoşi de tip lichid organic sau solid (polimer sau ceramici), amestecați/impregnați cu ioni de litiu. Bateriile telefoanelor mobile au electrolit solid şi funcție de tipul acestuia se cunosc baterii Li-polimer, respectiv Li-ion.

Anodul este constituit din litiu, inserat datorita reactivității mari, într-o matrice de carbon (grafit). Catodul constă într-un amestec de oxizi de litiu şi oxizi de cobalt, crom sau mangan.

Lanțul electrochimic al unui acumulator cu anod de litiu poate fi simbolizat:

(–) LiC_6 (grafit) / carbonat de polietilena + Li^+ / $Li_2O \cdot Co_2O_3$ (+)
sau
(–) LiC6/ ceramică + Li^+ / $Li_2O \cdot Co_2O_3$ (+)

iar caracteristicile pilelor sunt: E ≤ 4,5V şi U ~ 3,5 -3,7 V. Timpii de descarcare sunt mai lungi decât ai acumulatorilor convenționali. În cazul bateriilor utilizate în telefoanele mobile aceştia pot fi de ordinul zecilor de zile.

13.2. SĂ NE REAMINTIM

- În pilele secundare reactanții, aflați în cantitate limitată în pilă, după epuizare se pot regenera prin electroliză. Aceste pile se mai numesc acumulatori.
- În acumulatorul acid (cu plăci de plumb), electrolitul H_2SO_4 participă la reacțiile din pilă şi se consumă în procesul de furnizare a curentului electric.
- În acumulatorul alcalin (fero-nichel, fero-cadmiu) electrolitul KOH nu participă la reacție.
- Acumulatorii alcalini se pot manevra şi se pot întreține mai uşor decât acumulatorii acizi
- Încărcarea acumulatorilor se realizează prin procesul de electroliză.
- Succesiunea încărcare-descărcare a unui acumulator se numeşte ciclu.

13.3. REZUMAT

În unitatea de învățare sunt prezentate principalele tipuri de acumulatori (acid şi alcalin), compoziția, funcționarea, caracteristicile şi utilizările acumulatorilor.

13.4. AUTOEVALUARE

- Bifează căsuțele următoare dacă ai dobândit competențele specifice corespunzătoare:
  - ❑ Să defineşti pilele secundare.
  - ❑ Să simbolizezi acumulatorul acid şi acumulatorul alcalin şi să modelezi REMA acestora.
  - ❑ Să identifici impactul unei pile secundare uzate asupra mediului.
  - ❑ Să propui metode pentru micşorarea (eliminarea) impactului materialelor dintr-o pilă uzată asupra mediului.
  - ❑ Să explici, prin ecuații chimice, de ce în timpul descărcării acumulatorului acid, soluția de acid sulfuric se diluează.
  - ❑ Să reprezinți prin ecuații chimice ciclul acumulatorului Cd-Ni.
  - ❑ Să defineşti şi să simbolizezi procesul de oxidare din timpul funcționării acumulatorului Fe-Ni.

13.5. EXERCIȚII ŞI PROBLEME

1. Ce este o pilă secundară?

2. Folosind cunoştințele privind proprietățile chimice ale metalelor, explicați dacă în locul plăcilor de plumb din acumulatorului acid s-ar putea utiliza plăci de magneziu.

3. Ce avantaje şi ce dezavantaje prezintă acumulatorul cu plăci de plumb față de acumulatorul Cd-Ni ?

MODEL DE EVALUARE FINALĂ

1. Îndepărtarea durității temporare a unei ape se poate face prin:
   A. tratare cu carbonat de sodiu (Na_2CO_3); B. tratare cu lapte de var ($Ca(OH)_2$);
   C. fierbere sau şedere; D. tratare cu HCl
2. La dizolvarea carbonatului de sodiu (soda de rufe) -Na_2CO_3 în apă:
   A. se produce o reacție de hidroliză, iar soluția va fi slab acidă;
   B. se produce o reacție de hidroliză, iar soluția va fi slab bazică;
   C. se produce o reacție de hidroliză, iar soluția va colora fenolftaleina în albastru;
   D. se produce o reacție de hidroliză, iar soluția va colora fenolftaleina în portocaliu.
3. Cifra octanică a unei benzine este 95. Înseamnă că:
   A. benzina conține 5 % apă si poate fi utilizată drept combustibil în autoturisme;
   B. benzina se comportă la ardere ca un amestec etalon cu 95% izooctan şi restul apă;
   C. benzina se comportă la ardere ca un amestec etalon cu 95% n-cetan şi restul α-metilnaftalină;
   D.benzina se comportă la ardere ca un amestec etalon cu 95% izooctan şi restul n-heptan.
4. Sunt adevărate următoarele afirmații referitoare la acumulatorul cu Pb, utilizat ca baterie pentru autoturisme:
   A. este un acumulator acid utilizând ca electrolit soluție de sodă caustică;
   B. este o pilă primară utilizând ca electrolit H_2SO_4;
   C. este o pilă secundară utilizând ca electrolit H_2SO_4;
   D. este un acumulator alcalin utilizând ca electrolit soluție de sodă caustică.
5. În lanțurile macromoleculare cauciucul conține:
   A. numai legături simple C-C; B. şi legături triple între atomii de C;
   C. şi legături duble între atomii de C; D. numai legături C-H.
6. Care dintre următoarele reacții este posibilă:
   A. $Au + 2HCl \rightarrow AuCl_2 + H_2$ B. $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
   C. $Cu + H_2O \rightarrow CuOH + 1/2\ H_2$ D. $Pb + Na_2SO_4 \mapsto 2Na + PbSO_4$
7. Inhibitorii de coroziune sunt:
   A. substanțe care se adaugă în apă pentru îndepărtarea durității;
   B. substanțe care se aplica pe suprafețele metalice pentru a încetini procesul de coroziune;
   C. substanțe care conțin atomi sau S sau N care reduc acțiunea corozivă a unui mediu;
   D. nici una din variante nu este corectă.
8. Măsurarea pH-ului se realizează cu:
   A. un acid tare; B. o bază tare; C. cu scara de pH; D. şi cu indicatori de pH.
9. Se obțin prin tratare termică sticlele:
   A. vizurit şi duplex; B. vizurit şi triplex; C. vizurit şi securit; D. duplex şi triplex.
10. Într-o soluție de acid sulfuric, ferul se corodează:
    A. chimic; B. electrochimic; C. microbiologic; D. microscopic.
11. Se dizolvă 6,4 g NaOH pentru a se obține 200 mL soluție cu densitatea 1 g/mL. Să se calculeze concentrația procentuală, molară, normală şi titrul soluției.
12. Câte grame de KOH se utilizează pentru neutralizarea acizilor din 200 g de ulei dacă indicele de aciditate este 2,4?
13. La ce temperatură fierbe o soluție de etilenglicol 19%?
14. Considerăm o celulă galvanică formată dintr-o placuță de cupru introdusă într-o soluție de azotat de cupru şi o placuță de zinc introdusă într-o soluție de azotat de zinc. Simbolizați pila, arătați ecuațiile reacțiilor care au loc la cei doi electrozi şi calculați forța electromotoare a pilei.
15. Completați următorul tabel:

Substanta	**pH**	**$[H^+]$**	**pOH**	**$[HO^-]$**	**C_m [mol/L]**	**C_n [Eg/L]**	**Caracterul acido-bazic al soluției**
H_2SO_4	2						
NaOH				10^{-1}			

LUCRĂRI DE LABORATOR

CUPRINS

1. Norme de tehnica securității muncii 112
1.1. Accidente posibile în laboratorul de chimie 112
1.2. Măsuri de prim ajutor în caz de accidente 113
1.3. Măsuri de securitate a muncii în laboratorul de chimie 113
2. Elemente de chimie analitică 114
2.1. Analiza calitativă 114
2.1.1. Analiza calitativă a cationilor în soluție 114
2.1.2. Analiza electrografică a metalelor şi a aliajelor 115
3. Apa 116
3.1. Duritatea apei 116
3.1.1. Determinarea durității temporare a apei 116
4. Măsurarea pH-ului 117
5. Combustibili şi lubrifianți 118
5.1. Determinarea indicelui de aciditate a unui lubrifiant 119
6. Surse chimice de curent 120
7. Studiul fenomenului de coroziune. Metoda galvanostatică 122

1. NORME DE TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII

1.1. Accidente posibile în laboratorul de chimie

Pentru efectuarea experiențelor de chimie se utilizează, de cele mai multe ori, substanțe chimice agresive (corozive, toxice, inflamabile, explozive) şi vase de laborator confecționate din sticlă. Devin astfel posibile o serie de accidente care, în funcție de natura lor pot fi:

1. ARSURI: – **chimice**, provocate de contactul pielii cu substanțe corozive (acizi, baze, oxidanți) în diferite stări de agregare;
– **termice**, provocate de contactul cu vase sau cu lichide fierbinți.
2. INTOXICAȚII, provocate de pătrunderea substanțelor toxice în organism prin:
– tubul digestiv (ingerare);
– aparatul respirator (inhalare);
– piele (absorbție).
3. ELECTROCUTĂRI, ca urmare a mânuirii incorecte a aparatelor electrice sau ca urmare a utilizării aparatelor defecte, a cordoanelor sau a legăturilor insuficient izolate etc.
4. TRAUMATISME (fracturi, zgârieturi, striviri, tăieri, etc.), care se pot produce datorită utilizării incorecte a vaselor din laborator sau datorită exploziilor posibile pe parcursul lucrărilor.

1.2. Măsuri de prim ajutor în caz de accidente

Arsurile chimice se spală cu multă apă şi apoi se neutralizează de la caz la caz.

Arsurile provocate de *acizi* se neutralizează cu soluție de bicarbonat de sodiu 2%, iar cele provocate de **baze tari** se vor neutraliza cu soluție de acid boric 4% sau cu soluție de acid acetic 2%.

Arsurile provocate de soluțiile de *iod* se spală cu apă şi apoi se tamponează cu soluție de tiosulfat de sodiu 2%.

Arsurile termice ale pielii, fără ulcerații, se udă cu apă rece sau se tamponează cu spirt medicinal ori cu alcool etilic 96%. Arsurile de gradul II, care se prezintă sub forma de ulcerații, se tamponează cu alcool etilic 96% sau cu soluție de permanganat de potasiu 3-5%.

În cazul **intoxicațiilor** acute, intoxicatul se scoate din mediul toxic şi este transportat într-o încăpere bine aerisită sau la aer curat. În cazuri grave se administrează substanțe cu proprietăți de antidot sau i se face respirație artificială. Se anunță urgent medicul.

Dacă intoxicarea s-a produs ca urmare a pătrunderii substanței toxice în organism, prin tubul digestiv, se administrează substanțe bogate în proteine (ouă crude, lapte dulce) care se vor coagula în prezenta substanțelor toxice înglobându-le în coagul. Se administrează apoi substanțe vomitive.

1.3. Măsuri de securitate a muncii în laboratorul de chimie

Pentru a preveni accidentele posibile dintr-un laborator de chimie, se impune respectarea următoarelor **reguli de comportament**:

1. Asigurarea protecției personale prin purtarea unui echipament adecvat de protecție (halat şi, dacă este cazul, şorț de cauciuc, mănuşi şi ochelari de protecție);
2. Nu se mănâncă, nu se bea şi nu se fumează în laboratorul de chimie; nu se bea apă cu vasele din laborator;
3. Nu se gustă substanțele chimice şi soluțiile;
4. Pentru experimente se vor utiliza numai vase adecvate, perfect curate şi intacte (fără ciobituri, fisuri, spărturi etc.);
5. Înainte de începerea experienței, se impune citirea cu atenție a instrucțiunilor din referatul lucrării, instrucțiuni care trebuie respectate cu strictețe; lucrarea se execută numai în prezența cadrului didactic;
6. Nu se vor amesteca la întâmplare substanțele din laborator, ci numai în ordinea şi în cantitățile prescrise în rețete;
7. Mirosirea substanțelor se face prin îndreptarea unei cantități de vapori, spre nas, printr-o mişcare circulară a mâinii deasupra vasului cu substanța de mirosit;
8. Diluarea acidului sulfuric se face prin adăugarea acestuia în apă, sub continuă agitare şi răcire;
9. Încălzirea substanțelor inflamabile (eter, alcooli, acetonă, sulfură de carbon etc.) se face cu grijă pe băi de apă încălzite electric;
10. Încălzirea soluțiilor conținute în vase de sticlă se face cu ajutorul sitei metalice cu azbest; pereții exteriori ai vasului trebuie să fie uscați;

    ® Numai *eprubetele* se pot încălzi direct în flacără atunci când pereții exteriori sunt uscați.

11. Obiectele fierbinți confecționate din sticlă se vor prinde cu ajutorul unei cârpe de laborator sau a unui manşon de hârtie, iar cele confecționate din metal şi cele confecționate din porțelan se vor prinde cu ajutorul unui cleşte metalic;

12. Mersul unei reacţii se observă prin pereţii laterali ai vasului sau ai eprubetei; gura acestora nu trebuie să fie îndreptată spre observator sau spre vecini, deoarece unele reacţii sunt sau pot deveni violente, provocând accidentarea observatorilor neatenţi;
13. Păstrarea tuturor reactivilor şi a substanţelor se face în borcane, sticle, cutii metalice sau din mase plastice închise etanş şi neapărat etichetate;
14. Manipularea reactivilor solizi se face cu ajutorul spatulelor, iar a celor lichizi cu ajutorul pipetelor, cilindrilor gradaţi sau a paharelor Berzelius;
15. Cântărirea reactivilor nu se face punându-i direct pe talerul balanţei ci pe sticle de ceas, în fiole de cântărire, în pahare Berzelius sau în creuzete;
16. Reziduurile solide şi lichide solubile în apă se vor arunca la canal, sub jet de apă; resturile substanţelor periculoase (metale alcaline, fosfor etc.) precum şi cele insolubile în apă, se vor depozita în locuri special amenajate;
17. Nu se lasă nesupravegheate becurile de gaz aprinse şi nici lucrările de laborator în curs de desfăşurare;
18. După terminarea lucrărilor de laborator se face curat la locul de muncă şi se lasă vasele spălate, becurile de gaz închise de la reţea, aparatele electrice deconectate de la priză, apa închisă;

2. ELEMENTE DE CHIMIE ANALITICĂ

Chimia analitică este partea chimiei care studiază principiile, metodele si mijloacele de analiză a substanţelor în scopul cunoaşterii compoziţiei calitative a acestora precum şi în scopul cunoaşterii raportului cantitativ dintre componenţii unei substanţe sau a cantităţii de substanţă dintr-un amestec.

2.1. Analiza calitativă

Compoziţia oricărei substanţe se determină prin **analiză calitativă**. Analiza calitativă se poate efectua *chimic* sau *fizico-chimic*. Analiza chimică constă în efectuarea reacţiilor între substanţa de analizat şi diferiţi reactivi chimici denumiţi reactivi de identificare.

Reactivii de identificare formează cu substanţa de analizat substanţe uşor de recunoscut (precipitate colorate, soluţii colorate, substanţe gazoase cu miros caracteristic, substanţe gazoase colorate caracteristic etc.).

Reacţiile în care se formează asemenea substanţe se numesc *reacţii analitice* sau *reacţii de identificare.*

Analiza calitativă a compuşilor anorganici constă în identificarea cationilor, respectiv în identificarea anionilor care se află în compoziţia unei substanţe.

2.1.1. Analiza calitativă a cationilor în soluţie

Reacţiile de identificare a cationilor se efectuează tratând separat porţiuni mici (1-2 mL) de soluţie, care conţine cationul de analizat, cu reactivi cu care se obţin substanţe uşor de recunoscut. Reacţiile analitice se efectuează în eprubete.

În Tabelul 1 sunt prezentate câteva dintre reacţiile de identificare ale unor cationi ai atomilor de metale mai des întâlnite în aliaje.

Tabelul 1. *Reacţii analitice ale cationilor*

Cation	Reactiv	Compus format	Particularităţile substanţei rezultate
Pb^{2+}	HCl diluat	$PbCl_2$	precipitat alb, solubil în apă fierbinte
	K_2CrO_4	$PbCrO_4$	precipitat galben, solubil în HNO_3 diluat
Cu^{2+}	NaOH	$Cu(OH)_2$	precipitat albastru ,solubil în acizi; se descompune la încălzire
	NH_4OH	$Cu_2(OH)_2R^{II}$	precipitat turcoaz (sare bazică), solubil în NH_4OH
	$K_4[Fe(CN)_6]$	$CuK_2[Fe(CN)_6]$	precipitat brun
Fe^{3+}	NaOH concentrat	$Fe(OH)_3$	precipitat brun-roşcat gelatinos, solubil în acizi
	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	precipitat albastru
	KSCN	$Fe(SCN)_3$	soluţie roşie-sânge
Ni^{2+}	NaOH	$Ni(OH)_2$	precipitat verde, solubil în acizi
	dimetilglioximă + NH_4OH	dimetilglioximat de nichel	precipitat roşu-zmeuriu

2.1.2. Analiza electrografică a metalelor şi a aliajelor

Analiza electrografică este o metodă de analiză calitativă, nedistructivă şi rapidă, a metalelor şi a aliajelor. Este o aplicaţie a electrolizei.

Principiul metodei constă în:

– obţinerea electrogramelor, prin dizolvarea anodică a pieselor de analizat, fenomen prin care atomii din aliaj se transformă în ioni (cationi):

$$\underset{\text{aliaj}}{Ni^0,\ Fe^0,\ Pb^0,\ Cu^0\ \text{etc.}} \xrightarrow{\text{dizolare anodică}} \underset{\text{pe electrogramă}}{Ni^{2+},\ Fe^{2+},\ Pb^{2+},\ Cu^{2+}\ \text{etc.}}$$

– identificarea cationilor, de pe electrogramă, cu reactivi specifici de culoare.

Pentru obţinerea electrogramelor se utilizează un aparat denumit **electrograf** şi o sursă de curent continuu.

Electrograful este format dintr-un catod fix de aluminiu, şi dintr-un anod reglabil de plumb.

Electrolitul este o soluţie de $NaNO_3$ (azotat de natriu) sau o soluţie de KNO_3 (azotat de potasiu), deoarece ionii de Na^+ respectiv ionii de K^+ nu formează compuşi colorați cu reactivii de culoare care se vor utiliza pentru identificarea ionilor rezultaţi în procesul de dizolvare anodică a aliajului.

Vasul de electroliză este constituit dintr-o bucăţică de hârtie de filtru.

Modul de lucru

– Se curăţă anodul şi catodul cu hârtie abrazivă şi se şterge de urmele de impurităţi.

– Se aşează pe catod, o bucăţică de hârtie de filtru umezită cu soluţie de azotat de natriu sau cu soluţie de azotat de potasiu.

– Se aşează pe hârtia de filtru piesa de analizat, curăţată de stratul de oxizi de la suprafaţa sa.

– Se reglează poziţia anodului în aşa fel încât să fie în contact cu proba.

– Se leagă electrograful la sursa de curent continuu şi se stabileşte tensiunea acesteia la 4 până la 5 volţi.

– Se închide circuitul şi se lasă aproximativ 10 secunde.

– Se deschide circuitul şi se scoate hârtia de filtru, care va conține ionii metalelor din aliaj. Această hârtie poartă numele de *electrogramă*.

– Se tratează electrograma cu reactivii specifici ionilor metalici pe care dorim să–i identificăm Culoarea substanțelor formate indică prezența unor ioni, respectiv prezența metalelor în aliaj. Reactivii se vor adăuga pe electrogramă, cu pipeta.

NOTĂ: Se vor obține atâtea electrograme câte reacții de identificare dorim să efectuăm.

Identificarea cationilor obținuți în procesul de dizolvare anodică şi care se găseşte în electrogramă se identifică prin reacțiile studiate anterior.

Interpretarea rezultatelor: Observațiile experimentelor se vor prezenta sub formă de *tabel*:

Reactiv	KI	**$K_4[Fe(CN)_6]$**		**KSCN + HCl**	**DMG + NH_4OH**
Culoare					
Ion					
Metal					

3. APA

3.1. Duritatea apei

Duritatea apei este determinată de compuşii de calciu, de compuşii de magneziu şi de compuşii de fer dizolvați în apă, adică de prezența ionilor de Ca^{2+}, de Mg^{2+} şi de Fe^{2+} din apă.

După comportarea acestor compuşi la încălzire, precum şi în funcție de natura anionului sărurilor dizolvate, **duritatea** poate fi:

a) *duritate temporară*, D_t, datorată carbonatului acid de calciu, $Ca(HCO_3)_2$, carbonatului acid de magneziu, $Mg(HCO_3)_2$ şi carbonatului acid de fer, $Fe(HCO_3)_2$, dizolvați în apă;
b) *duritate permanentă,* D_p, datorată celorlalte săruri de calciu şi de magneziu dizolvate în apă (fără carbonații acizi), ca de exemplu: cloruri, azotați, sulfați etc.;
c) *duritate totală,* D_T, suma celor două durități.

Duritatea apei se exprimă în **grade de duritate,** uzual în grade germane sau în grade franceze. Apa are **un grad german de duritate** dacă:

- conținutul de săruri solubile de calciu, de magneziu şi de fier
- din 100 mL apă dură,
- este echivalent cu 1 mg CaO.

3.1.1. Determinarea durității temporare a apei

Duritatea temporară a apei se datorează prezenței carbonatului acid de calciu, a carbonatului acid de magneziu şi a carbonatului acid de fier dizolvați în apă.

Se numeşte duritate temporară deoarece prin şedere, şi mai repede prin fierbere, carbonații acizi de calciu, de magneziu şi de fer se transformă în carbonați neutri, greu solubili în apă, şi apa nu mai prezintă duritate:

$$\underset{\text{solubil în apă}}{Ca(HCO_3)_2} \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{insolubil în apă}}{CaCO_3} + CO_2 + H_2O$$

Apa cu duritate temporară prezintă caracter alcalin ca urmare a hidrolizei carbonaților acizi care imprimă duritate apei:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\ HOH = Ca^{2+} + 2\ HO^- + 2\ H_2CO_3$$
caracter bazic

Principiul lucrării constă în titrarea unui volum cunoscut de apă dură cu soluție de acid clorhidric cu titru şi cu factor cunoscut, în prezența indicatorului metiloranj:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + 2\ H_2O + 2\ CO_2$$

Modul de lucru

- Se măsoară cu pipeta, în câte două flacoane Erlenmeyer, câte 100 mL apă dură.
- Se adaugă 2-3 picături de soluție de metiloranj; în apa dură indicatorul are culoare galbenă.
- Se citeşte, la biuretă, nivelul soluției de HCl 0,1 N.
- Se titrează, din biuretă, cu soluție de acid clorhidric aproximativ 0,1 normal, cu titru şi cu factor cunoscut, până la culoarea portocaliu.
- Se citeşte, la biuretă, volumul de soluție de acid clorhidric utilizat pentru titrare (până la punctul de echivalență). Fie acest volum: V_{HCl}

Pentru a calcula duritatea temporară, se vor utiliza relațiile:

- D_t (grade germane de duritate) = $V_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot 2{,}8$
- D_t (grade franceze de duritate) = $V_{HCl} \cdot f_{HCl} \cdot 5$

Obs.: 2,8 şi 5 sunt coeficienții de transformare a conținutului de ioni de calciu, de ioni de magneziu şi de ioni de fier din apă în oxid de calciu respectiv în carbonat de calciu.

Rezultatele se vor prezenta sub formă de *tabel*:

$V_{apă}$ mL	V_{HCl} mL	f_{HCl}	Grade de duritate	
			germane	franceze
100				
100				
		Media		

✍ TEMĂ

Care este semnificația calitativă şi cantitativă a valorii obținute pentru duritatea temporară a apei.

Pentru dedurizarea apei se utilizează $Ca(OH)_2$ (laptele de var), Na_3PO_4 precum şi alte substanțe. Scrieți ecuațiile reacțiilor de dedurizare utilizând cele două substanțe enumerate.

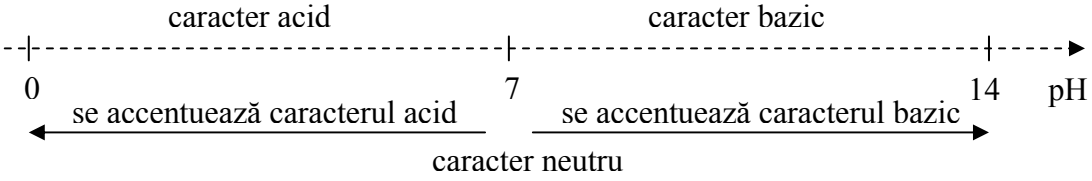
4. MĂSURAREA pH-ului

pH-ul şi pOH-ul sunt mărimi cu care se poate aprecia caracterul acido-bazic al unei soluții.
pH-ul este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației protonilor dintr-o soluție.
pOH-ul este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor hidroxid dintr-o soluție.

$pH = -\lg[H^+]$; $[H^+]$ = moli/L; $pOH = -\lg[HO^-]$; $[HO^-]$ = moli/L.

Pentru orice solutie apoasa: pH + pOH = 14

Soluțiile cu pH < 7, prezintă caracter acid, cele cu pH > 7, prezintă caracter bazic, iar cele cu pH = 7, prezintă caracter neutru:



pH-ul soluțiilor se măsoară cu indicatori de pH sau cu aparate denumite pH-metre.

Principiul lucrării constă în măsurarea pH-ului unor soluții folosind diferiți indicatori de pH.

Modul de lucru:

- Se introduce în trei eprubete aproximativ câte 1cm3 soluție de acid clorhidric.
- Se adaugă în prima eprubetă 2-3 picături de soluție de metiloranj, în a doua eprubetă, 2-3 picături de soluție de fenolftaleină. În soluția din eprubeta a treia se introduce o hartie indicatoare de pH.
- Completați observațiile în tabelul de mai jos.Explicați fenomenele prin ecuații de reacții.
- Se repetă operațiile de mai sus pentru toate soluțiile substanțelor cuprinse în tabel.

Nr.	Soluție	Culoarea metiloranjului	Culoarea fenolftaleinei	pH	Caracter acidobazic	Explicații
1	HCl					
2	CH_3COOH					
3	NaOH					
4	NH_4OH					
5	Na_2CO_3					
6	NH_4Cl					
7	NaCl					

✍ TEMĂ

pH-ul unei soluții este 5. Ce pOH va avea soluția?

Cum se va colora soluția de fenolftaleină într-o soluție cu pOH = 3?

5. COMBUSTIBILI ŞI LUBRIFIANȚI

Combustibilii sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care printr-o reacție de ardere sau printr-o reacție nucleară degajă o cantitate mare de căldură.

Lubrifianții sunt substanțe sau amestecuri de substanțe care au proprietatea de a micşora forțele de frecare dintre două suprafețe în mişcare, de a prelua o parte din căldura care se degajă în timpul frecării, de a împiedeca pătrunderea corpurilor străine între suprafețele lubrifiate, de a

elimina eventualele impurități care se formează prin frecare şi care ar putea provoca fenomenul de abraziune. Lubrifianții pot avea şi rol de protecție anticorozivă.

Pentru a putea fi utilizați în practică, combustibilii trebuie să prezinte proprietăți bine determinate.

Combustibilii lichizi pentru motoarele cu aprindere prin scânteie (m.a.s.), *benzinele*, cei pentru motoarele cu aprindere prin compresie (m.a.c.), *motorinele*, la fel ca şi *uleiurile minerale* şi vaselinele sunt amestecuri de hidrocarburi. Aceste amestecuri:

- nu trebuie să prezinte caracter acid, deoarece ar coroda suprafețele metalice cu care vin în contact;
- trebuie să fie stabile, adică să aibă un conținut mic de alchene deoarece în timpul utilizării alchenele se pot oxida cu formare de compuşi cu caracter acid sau se pot polimeriza formând "gume", insolubile în combustibil, care se vor depune pe suprafețele incintelor în care se utilizează combustibilii, determinând abraziunea suprafețelor.

5.1. Determinarea indicelui de aciditate a unui lubrifiant

Prin prelucrarea petrolului se obțin uleiuri minerale. Rafinarea uleiurilor minerale se realizează prin tratare cu acid sulfuric. Uneori excesul de acid nu este suficient neutralizat şi lubrifiantul va prezenta caracter acid. Uleiurile mai conțin compuşi cu caracter acid care provin din petrol: acizi graşi, acizi sulfonici etc. sau care rezultă în procesul lubrifierii din hidrocarburile conținute în lubrifiant. Prezența acizilor diminuează calitatea lubrifiantului întrucât acizii vor coroda suprafețele metalice cu care lubrifiantul vine în contact în procesul de lubrifiere. Aciditatea produsului se exprimă prin *indicele de aciditate*.

Indicele de aciditate, I_a, reprezintă numărul de mg de hidroxid de potasiu, KOH, necesare neutralizării acizilor dintr-un gram de lubrifiant.

Principiul lucrării constă în extracția acizilor din lubrifiant în apă distilată fierbinte si titrarea acestora cu soluție de hidroxid de potasiu cu concentrație cunoscută. în prezența indicatorului fenolftaleină.

Modul de lucru

- Se măsoară, cu un cilindru gradat, 20 mL ulei lubrifiant V_1 mL.
- Se introduce uleiul într-o pâlnie de separare.
- Se adaugă în pâlnie 50 mL apă fierbinte, măsurată cu cilindrul gradat.
- Se agită pâlnia, aproximativ un minut, ținându-se de dop şi de robinet. Prin agitare, acizii din lubrifiant se vor dizolva în apă.
- Se lasă pâlnia în repaus până se separă soluția apoasă, se culege stratul apos într-un flacon Erlenmeyer.
- Se repetă extracția de încă două ori cu câte 50 mL apă fierbinte, partea apoasă culegându-se în **acelaşi** flacon Erlenmeyer.
- Se adaugă în flaconul Erlenmeyer, care conține extractul acid, 2-3 picături de soluție de fenolftaleină. Soluția trebuie să rămână incoloră.
- Se titrează cu soluție de KOH 0,05 N, din biuretă, până la culoarea slab roz care să persiste cca. 30 de secunde.
- Se notează volumul soluției de KOH utilizat pentru titrare: V_2 mL.

Principiul de calcul

Indicele de aciditate se calculează cu relația:

$$I_a = \frac{2.8 \cdot V_2}{\rho \cdot V_1}.$$

Rezultatele se vor prezenta sub formă de *tabel*:

V_1 [mL ulei]	ρ_{ulei} [g / mL]	V_2 [mL KOH 0,05 N]	I_a [mg KOH/g ulei]

✍ TEMĂ

Exprimați în cuvinte semnificația rezultatului obținut.

O motorină are indicele de aciditate egal cu 0,41. Ce semnificație are această valoare?

6. SURSE CHIMICE DE CURENT ELECTRIC

Sursele chimice de curent electric, **pilele electrochimice**, sunt acele sisteme care transformă energia chimică în energie electrică. Transformarea se realizează prin *reacţii de oxido–reducere.*

Pila electrochimică este un ansamblu constituit din doi conductori electronici (metal sau grafit) uniți prin unul sau mai mulți conductori ionici (electroliți).

Sistemul format dintr–un conductor de ordinul I (electronic) în contact cu un conductor de ordinul II (ionic), soluție sau topitură de electroliți, poartă numele de **electrod**. Acesta se reprezintă: M / M^{z+}, unde M este conductorul electronic şi M^{z+} este electrolitul care conține cationii metalului M.

La interfața conductor electronic/conductor ionic se petrec reacții de oxido-reducere care determină un potențial, E, denumit *potențial de electrod*.

Într-o pilă, electrodul la nivelul căruia se produce oxidarea constituie polul negativ şi se numeşte **anod,** iar electrodul la nivelul căruia are loc reducerea constituie polul pozitiv şi se numeşte **catod**.

Reactivitatea unui metal sau a unei specii ionice poate fi apreciată prin potențialele standard de reducere, E^0_{red}, prezentate în Tabelul 1. Pentru orice electrod, potențialul de oxidare este egal şi de semn contrar cu potențialul de reducere: $E_{ox} = E_{red}$.

Convențional, o pilă se simbolizează reprezentând lanțul electrochimic începând cu anodul:

$$(-) \quad M_1^0 / M_1^{z+} // M_2^{x+} / M_2^0 \quad (+)$$

iar reacțiile care au loc la electrozi sunt:

(–) $M_1^0 \rightarrow M_1^{z+} + ze^-$ **oxidare**

(+) $M_2^{x+} + xe^- \rightarrow M_2^0$ **reducere**

Reacția globală, numită reacție electromotrice activă, REMA, este:

$$xM_1^0 + zM_2^{x+} \rightarrow xM_1^{z+} + zM_2^0$$

Forța electromotoare adică tensiunea maximă a curentului generat de pilă, E, este egală cu suma potențialelor celor doi electrozi şi este întotdeauna pozitivă:

$$E = E_{ox} + E_{red} \quad [\,V\,]$$

sau ținând cont de valorile potențialelor de reducere, tabelate:

$$E = E^{(+)}_{red} - E^{(-)}_{red} \quad [\,V\,]$$

Potențialul de reducere al unui electrod, E_{red}, se calculează cu relația lui Nernst:

$$E_{red} = E^0_{red} + \frac{0,059}{z} \lg c_{M^{z+}} \quad [\,V\,]$$

în care: E^0_{red} este potențialul standard de electrod (este tabelat);
z reprezintă numărul de electroni implicați în procesul de electrod;
$c_{oxidant}$ reprezintă concentrația molară a electrolitului de la electrod.

Tabelul 1. *Potențialele standard de reducere ale unor metale*.

M / M^{z+}	E^0_{red} **[V]**
Li^+ / Li	–3,117
K^+ / K	–2.925
Mg^{2+} / Mg	–2.730
Al^{3+} / Al	–1.660
Zn^{2+} / Zn	–0.763
Fe^{2+} / Fe	–0.440
Pb^{2+} / Pb	–0.126
H^+ / H	0.00
Cu^{2+} / Cu	+0.337

Randamentul de energie al celulei se poate calcula ca raportul dintre tensiunea măsurată la bornele unei pile şi forța ei electromotoare:

$$\eta = \frac{U}{E} \cdot 100 \quad [\%]$$

Principiul lucrării constă în:
- realizarea pilelor din electrozi de tipul: $Pb/(CH_3COO)_2Pb$; $Zn/ZnSO_4$; $Cu/CuSO_4$; $Al/AlCl_3$.
- măsurarea f.e.m. a pilelor construite şi compararea acestora cu valorile calculate.

Modul de lucru

- Pe o hârtie de filtru se fixează spațiul anodic şi spațiul catodic, diametral opuse;
- Se umectează cele două spații cu soluție de KNO_3 4N;
- Pe spațiile umectate se depun cristale din sărurile metalelor şi plăcuțe din metalele respective, realizându-se succesiv pilele posibile cu electrozii menționați;
- Se cuplează spațiul anodic cu cel catodic trasând, cu o pipetă, o linie subțire cu soluție de KNO_3 4N
- Se măsoară cu un milivoltmetru tensiunea debitată de pilă.

Principiul de calcul

La concentrații foarte mari ale soluțiilor de electroliți – săruri solide umectate – f.e.m se calculează cu relația:

$$E_0 = E^{0,(+)}_{red} - E^{0,(-)}_{red} \quad [\,V\,]$$

Rezultatele se vor prezenta sub formă de *tabel*:

Pila		$E_{red}^{0,(-)}$ [V]	$E_{red}^{0,(+)}$ [V]	E [V]	U [V]	η[%]
Anod	**Catod**					

Scrieți ecuațiile reacțiilor care se produc la electrozii pilelor studiate.

✍ **TEMĂ**

Să se compare valorile măsurate, U, cu valorile calculate, E_0, şi să se comenteze eventualele diferențe.

7. STUDIUL FENOMENULUI DE COROZIUNE. METODA GALVANOSTATICĂ

Coroziunea este fenomenul spontan de distrugere a suprafețelor materialelor metalice (metale sau aliaje) sub acțiunea factorilor de mediu (gaze, soluții de electroliți, microorganisme).

Coroziunea chimică se produce în prezența gazelor în stare uscată (oxigen, CO, clor, fluor).

Coroziunea electrochimică - se produce în prezența soluțiilor de electroliți (acizi tari, baze tari, săruri).

Din punct de vedere chimic coroziunea reprezintă un proces de oxidare:

$$M^0 \rightarrow M^{z+} + ze^-$$

Aprecierea gradului de corodare a unui material se poate face:

- calitativ – observare cu ochiul liber, lupa, microscopul;
- cantitativ – calculul vitezei de coroziune (v_c, K_g) şi a vitezei de uzură (v_u, P_{mm}).

Dintre metodele de determinare a parametrilor coroziunii se pot aminti:

- determinarea masei de material corodat,
- metoda galvanostatică,
- metoda potentiostatică.

Coroziunea electrochimică poate fi tratată ca o pilă (celulă galvanică) în care:

- anodul este reprezentat de piesa supusă coroziunii. Anodul este sediul procesului de oxidare. În cazul unei piese din oțel, reacția corespunzătoare este:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

- catodul este electrodul pe care are loc reacția de reducere a unei specii din mediu (reacția de depolarizare). În lucrarea de față catodul este un electrod de platină, pe care se descarcă protonii din mediu cu formare de hidrogen.

Scopul lucrării

Determinarea parametrilor coroziunii (curentul de coroziune, densitate de curent de coroziune, potențial de coroziune, viteza de coroziune, viteza de uzură) prin metoda galvanostatică.

Principiul lucrării: consta în aplicarea unui curent gradual crescîtor pe celula galvanică şi măsurarea răspunsului în potențial pe cei doi electrozi folosind ca referință electrodul de calomel saturat.

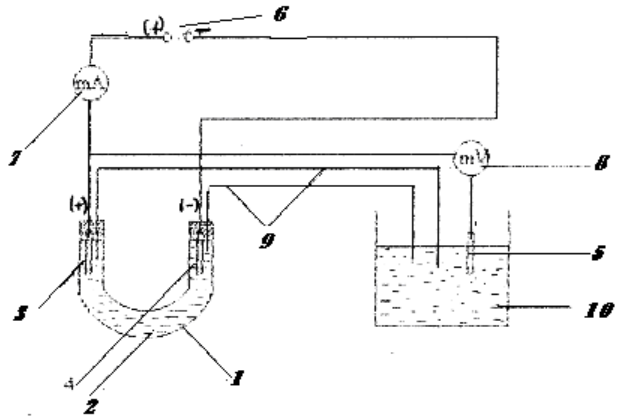
Materiale utilizate

- probe de oțeluri,

- agent coroziv: H_2SO_4 0,1 n.

Aparatura

Instalatie care funcționează in regim galvanostatic este alcatuită din:



1 – celula de electroliză;
2 – agent coroziv: soluție de HCl 0,1 n;
3 – proba de oțel;
4 – electrod de platină;
5 – electrod de calomel saturat (ECS);
6 – potențiostat;
7 –ampermetru;
8- voltmetru;
9 – punți de sare.

Fig.1 Reprezentarea schematică a instalației de coroziune

Mod de lucru

- Se curăță piesele supuse coroziunii cu hârtie abrazivă, se degresează cu acetonă şi apoi se clătesc cu apă distilată.
- Se măsoară dimensiunile necesare calculului ariei supuse coroziunii.
- Se măsoară potențialul static la temperatura camerei pe cei doi electrozi: platină respectiv electrodul de lucru (proba)
- Se modifică gradual intensitatea curentului în circuit şi se citesc valorile potențialul celor doi electrozi utilizând ca referință electrodul standard de calomel (ECS, E_{ECS} = 0,2422 V). ECS este polarizat succesiv anodic şi respectiv catodic.

Calcule

- Pe baza datelor experimentale obținute se construiesc curbele de polarizare Tafel: lgI=f(E)
- Se trasează dreptele Tafel.
- Prin interpolarea grafică a dreptelor Tafel care se intersectează într-un punct, se determină pe ordonata curentul de coroziune, I_{cor}.
- Cunoscând valoarea lui I_{cor} se calculează:

  - *densitatea de curent de coroziune*, j_{cor}

$$j_{cor} = \frac{I_{cor}}{A_{proba}}, \qquad [A/m^2]$$

unde: A_{proba} reprezintă aria probei [m^2];

  - *viteza de coroziune*, v_c (indice masic de coroziune, K_g)

$$v_c = \frac{M_{metal}}{ZF} j_{cor}, \; [g / m^2 h]$$

unde: M_{metal} - masa atomică a metalului
z - numarul de electroni schimbați de metal în procesul de oxidare,

F - numărul lui Faraday.

- *viteza de uzura,* v_u (indice de penetrație, P_{mm}):

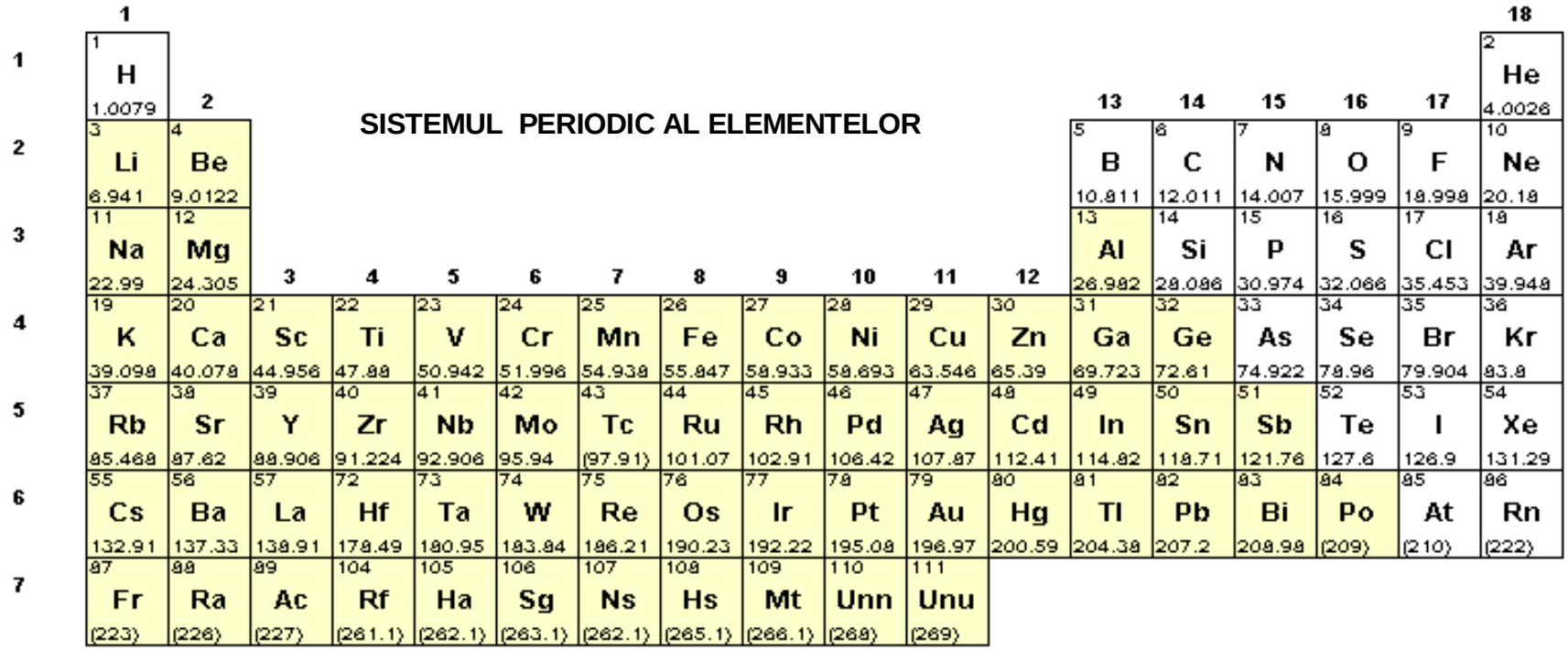
$$v_u = \frac{v_c \cdot 8760}{\rho}\ ,\ [\text{mm /an}]$$

unde: ρ - densitatea materialului corodat in kg/m^3,
8760 - numărul de ore dintr-un an.

– Prin proiecția pe abscisă a punctului de intersecție a dreptelor Tafel se obține valoarea potențialului de coroziune, E_{cor}.

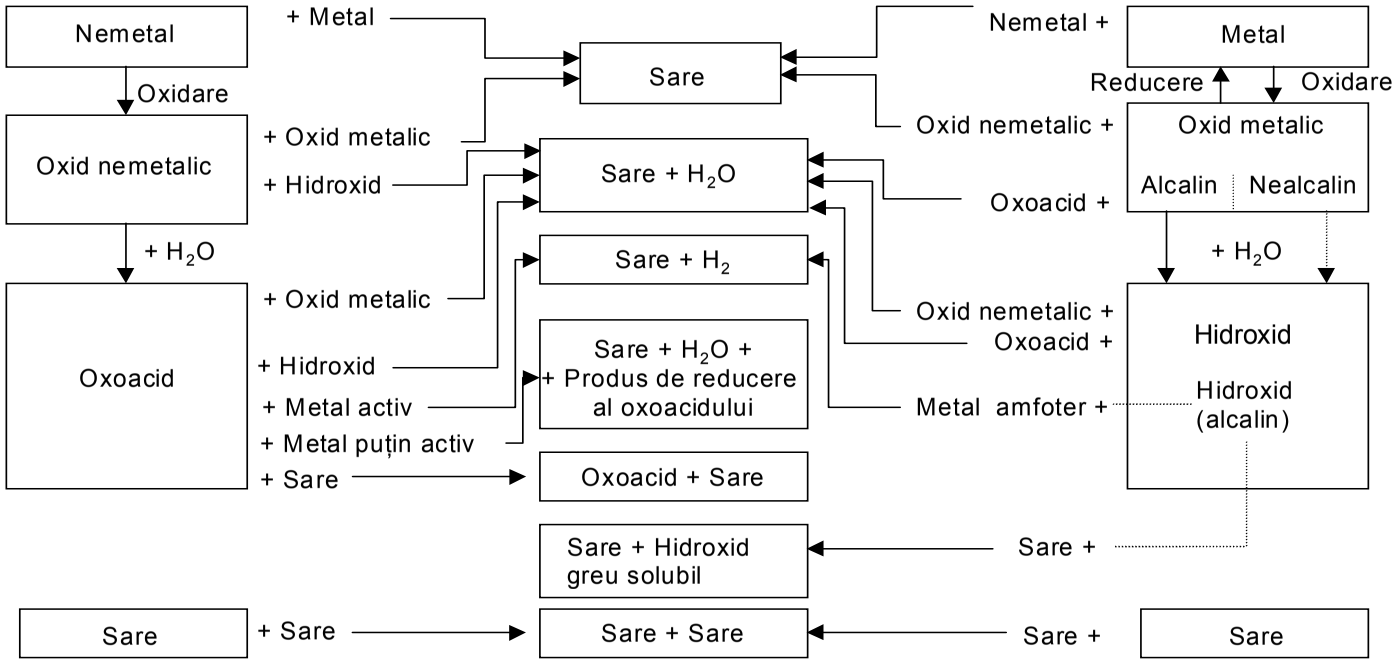
✍ **TEMĂ**
Definiți semnificația parametrilor de coroziune: E_{cor}, j_{cor}, v_c , v_u.

Anexa 1.


SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
1 H 1.0079 He 4.0026
2 Li 6.941 Be 9.0122 B 10.811 C 12.011 N 14.007 O 15.999 F 18.998 Ne 20.18
3 Na 22.99 Mg 24.305 Al 26.982 Si 28.086 P 30.974 S 32.066 Cl 35.453 Ar 39.948
4 K 39.098 Ca 40.078 Sc 44.956 Ti 47.88 V 50.942 Cr 51.996 Mn 54.938 Fe 55.847 Co 58.933 Ni 58.693 Cu 63.546 Zn 65.39 Ga 69.723 Ge 72.61 As 74.922 Se 78.96 Br 79.904 Kr 83.8
5 Rb 85.469 Sr 87.62 Y 88.906 Zr 91.224 Nb 92.906 Mo 95.94 Tc (97.91) Ru 101.07 Rh 102.91 Pd 106.42 Ag 107.87 Cd 112.41 In 114.82 Sn 118.71 Sb 121.76 Te 127.6 I 126.9 Xe 131.29
6 Cs 132.91 Ba 137.33 La 138.91 Hf 178.49 Ta 180.95 W 183.84 Re 186.21 Os 190.23 Ir 192.22 Pt 195.08 Au 196.97 Hg 200.59 Tl 204.38 Pb 207.2 Bi 208.98 Po (209) At (210) Rn (222)
7 Fr (223) Ra (226) Ac (227) Rf (261.1) Ha (262.1) Sg (263.1) Ns (262.1) Hs (265.1) Mt (266.1) Unn (269) Unu (269)
Lantanoide
Ce 140.12 Pr 140.91 Nd 144.24 Pm (144.9) Sm 150.36 Eu 151.97 Gd 157.25 Tb 158.93 Dy 162.5 Ho 164.93 Er 167.26 Tm 168.93 Yb 173.04 Lu 174.97
Actinoide
Th 232.04 Pa 231.04 U 238.03 Np (237) Pu (244.1) Am (243.1) Cm (247.1) Bk (247.1) Cf (251.1) Es (252.1) Fm (257.1) Md (258.1) No (259.1) Lr (262.1)

Anexa 2.

RELAȚII ÎNTRE DIFERITE CLASE DE COMPUŞI ANORGANICI



Anexa 3. *Moduri de exprimare a concentraţiilor şi transformările reciproce ale acestora*

Nr. crt.	Denumire	Definiţie	Notaţie	Formulă de calcul	Exprimare	Transformările reciproce ale concentraţiilor soluţiilor
1	Concentraţia procentuală (procentualitate)	Numărul de grame de substanţă dizolvată (d) în 100 g soluţie (s); Numărul de volume de substanţă dizolvată în 100 volume de soluţie gazoasă.	c%	$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$ $c = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100$	g / 100 g soluţie vol. / 100 vol. soluţie gazoasă	$c = C_M \frac{M}{\rho_s \cdot 1000} \cdot 100$ $c = C_N \frac{E_g}{\rho_s \cdot 1000} \cdot 100 ; c = T \frac{1}{\rho_s} \cdot 100$
2	Concentraţia molară (molaritate)	Numărul de moli de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie.	C_M M; m	$C_M = \frac{m_d}{M \cdot V_s}$	mol / L	$C_M = c \frac{\rho_s \cdot 1000}{M \cdot 100}$ $C_M = C_N \frac{E_g}{M} ; \; C_M = T \frac{1000}{M}$
3	Concentraţia molală (molalitate)	Numărul de moli de substanţă dizolvată în 1000 g solvent (sv).	C_m M	$c = \frac{m_d}{M \cdot m_{sv}} \cdot 1000$	mol / 1000 g solvent	–
4	Concentraţia normală (normalitate)	Numărul de de echivalenţi-gram (vali) de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie.	C_N N; n	$C_M = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}$	E_g / L	$C_M = c \frac{\rho_s \cdot 1000}{E_g \cdot 100}$ $C_N = C_M \frac{M}{E_g} ; \; C_N = T \frac{1000}{E_g}$
5	Titrul	Numărul de grame de substanţă dizolvată într-un mL de soluţie.	T	$T = \frac{m_d}{V_s} \cdot 10^{-3}$	g / mL	$T = \frac{c \cdot \rho_s}{100} ; \; T = C_M \cdot M \cdot 10^{-3}$ $T = C_N \cdot E_g \cdot 10^{-3}$
6	Fracţia molară a componentului *i*	Raportul dintre numărul de moli ai componentului *i* şi numărul total de moli din soluţie.	x_i	$x_i = \frac{\upsilon_i}{\sum_{i=1}^{n} \upsilon_i}$	–	–
7	Părţi per milion	Numărul de μg de substanţă dizolvată într-un gram de soluţie.	ppm	$ppm = \frac{m_d}{m_s} \cdot 10^{-6}$	μg / g soluţie	–
8	Părţi per bilion	Numărul de nanograme de substanţă dizolvată într-un gram de soluţie.	ppb	$ppb = \frac{m_d}{m_s} \cdot 10^{-9}$	ng / g soluţie	–

Anexa 4

a) Principalele mărimi fizice şi unitățile lor de măsură

Nr. Crt.	Parametrul	Unitate de măsură în sistemul internațional
1.	Lungime (L)	Metrul [m]
2.	Masă (m)	Kilogram [kg]
3.	Timp (t)	Secunde [s]
4.	Temperatură (T)	Kelvin [K]
5.	Suprafață (S)	Metru patrat [m^2]
6.	Volum (V)	Metru cub [m^3]
7.	Presiune (p)	Newton pe metru patrat [N/m^2]
8.	Densitate (ρ)	Kilogram pe metru cub [kg/m^3]
9.	Cantitate de electricitate (q)	Coulomb [C]

b) Multipli si submultiplii pentru unitațile de măsură

Multipli			Submultipli		
Denumirea	**Simbol**	**Semnificația**	**Denumirea**	**Simbol**	**Semnificația**
deca	da	10	deci	d	10^{-1}
hecto	h	10^2	centi	c	10^{-2}
kilo	k	10^3	mili	m	10^{-3}
mega	M	10^6	micro	μ	10^{-6}
giga	G	10^9	nano	n	10^{-9}
tera	T	10^{12}	pico	p	10^{-12}
ora	h	1h = 60min	1min = 60s	1h = 3600s	

c) Principalele constante fundamentale

Sarcina electrică	$e = 1{,}602\ 176\ 53\ (14) \times 10^{-19}$ C
Masa electronului	$m_e = 9{,}109\ 382\ 6\ (16) \times 10^{-31}$ kg
Masa protonului	$m_p = 1{,}672\ 621\ 777 \times 10^{-27}$ kg
Masa neutronului	$m_n = 1{,}6749 \times 10^{-27}$ kg
Constanta generală a gazelor	$R = 0{,}082\ 057\ 46$ L × atm × K^{-1} × mol^{-1} =
	= 8,314472 J/mol × K = 1,98 kcal/mol × K
Numărul lui Avogadro	$N_A = 6{,}022\ 141\ 99 \times 10^{23}$ molecule
Volumul molar	V_0 = 22,4 L/mol
Constanta lui Faraday	F = 96485,34 C
Constanta lui Boltzman	$k = 1{,}38066 \times 10^{-23}$ J / K

Anexa 5

DICȚIONAR DE CHIMIE

A

Abrazivi - Substanțe dure, de origine minerală, care sub formă de granule de diferite dimensiuni se utilizează pentru şlefuit.

Acid

1. Substanță chimică capabilă să disocieze în soluție apoasă în protoni şi radical acid.
2. Substanță donoră de protoni.
3. Substanță chimică care disociază în ioni pozitivi comuni cu ionii solventului.
4. Specie de ioni sau de molecule capabile să accepte perechi de electroni.

Acid tare - Acid, practic, total disociat în soluție, $\alpha > 0,5$; $K_a > 1$.

Acid slab - Acid, parțial, disociat în soluție, $\alpha < 0,5$; $K_a < 1$.

Aciditate - Cantitatea de acid prezentă într-o soluție. Se poate exprima prin concentrația acidului sau prin concentrația protonilor din soluție, respectiv prin pH.

Acidulare - Adăugare unui acid într-o soluție pentru a-i mări concentrația protonilor.

Aer - Amestec gazos de azot şi oxigen în proporție volumetrică 4:1, conținând cantități mici de alte gaze (aerogene), vapori de diferite substanțe sau pulberi ale acestora.

Aerosol - Sistem dispers, în care mediul de dispersie este un gaz iar faza dispersată poate fi solidă (fum, praf) sau lichidă (ceața).

Afinitate chimică - Cauza care determină substanțele să reacționeze.

Alauni - Sulfați dubli ai metalelor monovalente şi ai metalelor trivalente, cu formula generală $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. Alaunii sunt substanțe izomorfe.

Alcalinitate - Cantitatea de bază prezentă într-o soluție. Se poate exprima prin concentrația bazei sau prin concentrația ionilor hidroxid respectiv, prin pOH.

Alchimie - Chimia Evului Mediu. În această perioadă preocupările principale ale alchimiştilor erau de a obține aur din metale comune, remedii contra tuturor bolilor şi elixirul vieții.

Alotropie - Proprietatea unor elemente chimice de a se prezenta sub mai multe forme care diferă între ele prin sistemul de cristalizare sau prin numărul diferit de atomi din moleculă.

Amestecare - Operația de omogenizare a mai multor substanțe, obținându-se în toată masa amestecului aproximativ aceeaşi compoziție şi aceeaşi temperatură.

Amfolit - Substanță chimică care se poate comporta atât ca acid cât şi ca bază. Poate să disocieze electrolitic, în funcție de mediul de reacție, în protoni respectiv în ioni hidroxid.

Amfoter - Proprietatea substanțelor de a se comporta, în funcție de mediul de reacție, ca acid sau ca bază..

Amoniu - NH_4^+, ion pozitiv care se comportă în reacțiile chimice asemănător ionilor metalelor alcaline.

Analiză chimică - Identificarea şi determinarea compoziției chimice a unei substanțe prin reacții chimice specifice sau prin metode fizico-chimice adecvate.

Anion - Ion cu sarcină electrică negativă. În câmp electric este deplasat spre anod.

Anod

1. Electrodul (polul) pozitiv al unei celule de electroliză.
2. Polul negativ al unei pile galvanice.

Antigel - Lichid de răcire pentru motoare, cu punct de congelere scăzut. Este o soluție apoasă de alcooli, inhibitori de coroziune şi antispumanți.

Apă de clor - Soluție apoasă de clor de culoare galben-verzuie. Conține Cl_2, HCl, HClO, O. Se utilizează ca oxidant, decolorant, dezinfectant.

Apă de cristalizare - Apa pe care o rețin unele substanțe în procesul de cristalizare din soluții apoase. Entitățile separate se numesc cristalohidrați. Este un component indispensabil al rețelei cristaline a cristalohidraților. Prin eliminarea apei de cristalizare, cristalohidrații se transformă în pulberi.

Apă distilată - Apă lipsită aproape complet de impurități minerale şi organice, obținută prin procesul de distilare.

Apă dură - Apă în care se găsesc dizolvați compuşi ai calciului, ai magneziului şi ai fierului.

Apă grea - Apă în care hidrogenul a fost înlocuit cu izotopul său, deuteriu. Se mai numeşte oxid de deuteriu.

Apă oxigenată - Are formula H_2O_2 sau H-O-O-H. Se mai numeşte peroxid de hidrogen. Soluția apoasă 30% se numeşte perhidrol. Se utilizează ca decolorant, ca dezinfectant, ca oxidant.

Apă regală - Amestec format din 3 HCl + HNO_3. Reacționează cu metalele foarte puțin active Au, Pt.

Apă de plumb - Soluție de acetat de plumb. Este dulce şi toxică. Se utilizează, în medicină, pentru tratarea entorselor, şi pentru prepararea altor compuşi ai plumbului.

Apă tare - Soluție apoasă de HNO_3 60%. Se utilizează pentru decaparea metalelor înainte de lipire.

Atmosferă
1. Unitate de presiune echivalentă cu presiunea unei coloane de mercur cu înălțimea de 760 mm şi cu diametrul de 1cm, la 0 ^{0}C.
2. Învelişul gazos care înconjură Pământul.

Atom - Cea mai mică parte dintr-un element, neutră din punct de vedere electric, care poate exista ca atare, poate participa la reacții chimice şi se poate găsi în compoziția substanțelor.
Atom ionizat (ion) - Atom care a căpătat o sarcină pozitivă sau negativă prin cedare respectiv prin acceptare de electroni.

B

Bază

1. Substanță chimică care în soluție apoasă disociază în ioni hidroxid.
2. Substanță care disociază în ioni negativi comuni cu cei al solventului.
3. Substanță care donează perechi de electroni.

Bază anorganică - Hidroxizii metalelor. În soluție apoasă disociază în anioni hidroxid şi în cationi metalici.

Bază slabă - Bază parțial disociată în soluție, $\alpha < 0,5$; $K_b < 1$.

Bază tare - Bază, practic, total disociată în soluție, $\alpha > 0,5$; $K_b > 1$.

Bazicitate
1. Concentrația în ioni hidroxid a unei soluții.
2. Numărul total de protoni din molecula unui acid care se pot înlocui cu ioni metalici.

C

Calorie - Unitate de măsură pentru căldură. 1 cal = 4,184 jouli.

Catalizator - Substanță care modifică (mărește) viteza unei reacții chimice şi care se regăseşte neschimbat la sfârşitul reacției. Catalizatorii nu modifică echilibrul reacțiilor reversibile.

Cataliză - Proces chimic care se desfăşoară în prezența catalizatorilor.

Cation - Ion cu sarcină electrică pozitivă.

Catod

1. Electrodul (polul) negativ al unei celule electrolitice.
2. Polul pozitiv al unei pile galvanice.

Căldură de ardere - Cantitatea maximă de căldură care se degajă la arderea completă a unui mol de substanță.

Căldura de descompunere - Cantitatea maximă de căldură care se degajă sau care se absoarbe la descompunerea unui mol de substanță direct în elementele componente.

Căldura de disociere - Căldura degajată sau absorbită la desfacerea (ruperea) unei anumite legături dintr-un compus chimic.

Căldura de dizolvare - Cantitatea de căldură absorbită sau degajată la dizolvarea unui mol de substanță într-un dizolvant, la o anumită temperatură şi la o anumită presiune.

Căldura de formare - Cantitatea maximă de căldură care se degajă sau care se absoarbe la formarea unui mol de substanță, direct din elementele componente.

Căldura de neutralizare - Căldura degajată într-o reacție de neutralizare, la formarea unui mol de apă. Are valoarea 13,7 kcal. Este independentă de natura substanțelor însă depinde de gradul lor de disociere electrolitică.

Căldura de reacție - Căldura degajată sau absorbită într-o reacție chimică.

Căldură molară - Cantitatea de căldură necesară pentru a modifica, cu un grad Celsius, temperatura unui mol de substanță.

Căldură specifică - Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica, cu un grad Celsius, temperatura unui gram de substanță.

Celulă de electroliză - Dispozitiv care transformă energia electrică în energie chimică.

Celulă galvanică - Dispozitiv care transformă energia chimică în energie electrică pe seama unei reacții spontane.

Chimie - Ştiință a naturii care studiază compoziția şi structura substanțelor şi posibilitățile de transformare a substanțelor.

Coeficient de solubilitate - Cantitatea maximă de substanță, exprimată în grame, care se dizolvă, în anumite condiții de presiune şi de temperatură, în 100 de grame de dizolvant.

Compus anorganic - Orice compus care nu conține atomi de carbon, în moleculă. Compuşii simpli ai carbonului, cum sunt, oxizii, carburile şi carbonații sunt consideraţi compuşi anorganici.

Compus chimic (combinație chimică) - Substanță pură, omogenă, alcătuită din atomi identici sau din atomi diferiți, în proporții bine determinate.

Compus endoterm - Compus format printr-un proces endoterm.

Compus exoterm - Compus format printr-un proces exoterm.

Compus organic - Compus care conține în moleculă atomi de carbon legați în catene sau ciclic şi atomi ai altor elemente ca: H, N, O, P, halogeni ş.a. În general între atomi se stabilesc legături covalente.

Concentrație - Cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de soluție sau într-o anumită cantitate de dizolvant.

Concentrația molală - Numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 de grame de dizolvant.

Concentrația molară - Numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție.

(1 litru = 1000 mL = 1000 cm^3 = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3).

Concentrația normală - Numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție.

Concentrația procentuală (% de masă) - Numărul de grame de substanță dizolvată în 100 de grame de soluție.

Concentrația procentuală (% de volum) - Numărul de volume de substanță dizolvată în 100 de volume de soluție.

Concentrația procentuală (% de moli) -Numărul de moli de substanță dizolvată în de 100 de moli de soluție**.**

Condensare - Trecerea unei substanțe din starea de vapori în stare lichidă. Se poate produce prin răcire şi comprimare sau numai prin comprimare.

Conductibilitate electrică - Proprietatea unei substanțe (corp) de a permite deplasarea sarcinilor electrice în interiorul său, sub acțiunea unui câmp electric.

Conductibilitate termică - Transmiterea căldurii prin masa unui corp, la variația temperaturii.

Constanta crioscopică - Scăderea temperaturii de solidificare a unei soluții 1 molal, față de temperatura de solidificare a solventului.

Constanta de disociere - Reprezintă fracțiunea de molecule disociate dintr-o soluție sau dintr-o topitură. Este egală cu raportul dintre numărul de particule disociate şi numărul total de particule dizolvate sau topite.

Constanta ebulioscopică - Creşterea temperaturii de fierbere a unei soluții 1 molal față de temperatura de fierbere a solventului pur.

Constanta de echilibru - Raportul dintre constantele de viteză a două procese în echilibru.

Constanta de hidroliză - Constanta de echilibru a unei reacții de hidroliză.

Constanta gazelor - Constantă universală a gazelor. $R = \frac{pV}{T}$. Are valorile: 0,082 L atm/grad. mol, sau 8,31 · 10^7 erg. grad. mol sau 1,986 cal/grad.

Coroziune - Fenomenul de degradare spontană a metalelor sau a materialelor metalice (aliaje) sub influența agenților chimici, electrochimici sau microbiologici din mediu.

Crioscopie - Metodă de determinare a masei moleculare a unei substanțe, bazată pe determinarea scăderii temperaturii de solidificare a unei soluții diluate a substanței, față de temperatura de solidificare a solventului pur.

D

Decapare - Operația de curățire a suprafeței obiectelor metalice de straturile de oxizi (în general), de pelicule de grăsimi sau de vopsele vechi.

Densimetru - Instrument pentru măsurarea densității substanțelor lichide.

Densitate - Masa unității de volum a unei substanțe sau a unei soluții. Este dependentă de temperatură şi de presiune (mai ales pentru substanțele gazoase).

Descompunere termică - Descompunerea unei substanțe sub acțiunea căldurii.

Deshidratare

1. Eliminarea, sub formă de apă, a atomilor de hidrogen şi de oxigen, dintr-o substanță, sub acțiunea unui deshidratant (H_2SO_4, P_2O_5).

2. Îndepărtarea apei de cristalizare dintr-o substanță sau a apei dintr-un amestec (prin încălzire).

Devitrifiere - Cristalizarea spontană a sticlelor .

Diluare - Operația fizică de micşorare a concentrației unei soluții prin adăugare de dizolvant.

Disociere electrolitică - Fenomenul de desfacere a compuşilor ionici sau a compuşilor covalenți polari în ioni, prin dizolvare sau prin topire.

Disociere termică - Descompunerea substanțelor sub acțiunea căldurii.

Dizolvant - Specie de molecule sau substanță care se găseşte în mare exces într-o soluție față de substanța dizolvată.

Duritate - Rezistența opusă de un material la pătrunderea în masa sa a unui corp.

Duritatea apei - Proprietatea conferită apei de compuşii solubili de calciu, de magneziu, de fier.

Duritate permanentă - Duritatea conferită apei de compuşii solubili de calciu, de magneziu, de fier, fără carbonații acizi (bicarbonații) respectivi.

Duritate temporară - Duritatea conferită apei de carbonații acizi (bicarbonații) de calciu, de magneziu, de fier.

Duritate totală - Suma dintre duritatea temporară şi duritatea permanentă, adică totalitatea compuşilor de calciu, de magneziu şi de fier dizolvați în apă.

E

Echilibru chimic - Starea unui sistem reversibil în care viteza reacției directe este egală cu viteza reacției inverse şi concentrația tuturor substanțelor reactante rămâne constantă.

Echivalent chimic - Numărul care arată raportul de combinare sau de substituire a unui element sau a unei substanțe cu un gram de hidrogen sau cu 8 grame de oxigen.

Echivalent electrochimic - Cantitatea de substanță care se separă la electrozi dacă prin electrolit trece un coulomb de electricitate.

Echivalent gram - Cantitatea dintr-un element sau dintr-o substanță, numeric egală cu echivalentul chimic şi exprimată în grame.

Ecuație chimică - Reprezentare unei reacții chimice prin formulele şi simbolurile substanțelor care reacționează şi prin respectarea legii conservării masei.

Electrolit

1. Substanțele care au proprietatea de a disocia electrolitic.
2. Orice substanță care conduce curentul electric cu transport de materie.

Electrolit slab - Electrolit, parțial, disociat electrolitic (acizii şi bazele slabe).

Electrolit tare - Electrolit, practic, total disociat electrolitic (acizii şi bazele tari, sărurile acizilor anorganici şi organici).

Electroliză - Fenomenul de orientare şi de neutralizare a ionilor dintr-o soluție sau dintr-o topitură, la trecerea curentului electric.

Electron

1. Particulă fundamentală încărcată negativ, cu sarcina electrică $4{,}8 \cdot 10^{10}$ unități electrostatice sau $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ coulombi şi masa $9{,}107 \cdot 10^{-28}$g sau 1/1837 din masa protonului.
2. Aliaj de Mg 90% şi Al 3-7%, şi alte elemente.

Electron de valență - Electron care se află în stratul exterior al învelişului electronic al atomului. Electronii de valență participă în reacțiile chimice fie prin transfer de electroni fie prin punere în comun de electroni şi de aceea se numesc electroni de valență.

Electron-volt - Unitate de energie, definită ca energia primită de un electron, în mişcare, într-un câmp electric de un volt. Simbolul său este eV şi are valoarea $1{,}602 \cdot 10^{12}$ erg = $1{,}602 \cdot 19^{-19}$ jouli.

Element chimic - Specie de atomi cu acelaşi număr atomic.

Emulsie - Sistem heterogen format dintr-o dispersie sub formă de picături fine ale unui lichid într-un alt lichid care formează faza continuă.

F

Fenolftaleină - Indicator de pH, cristale incolore, insolubile în apă, solubile în alcool.

Fenomen - Orice schimbare de stare.

Fenomen chimic - Fenomen prin care se modifică proprietățile substanțelor.

Fenomen fizic - Fenomen prin care se conservă (se păstrează) proprietățile substanțelor.

Fierbere - Trecerea unui lichid în stare de vapori, în toată masa sa.

Formula chimică - Forma de reprezentare, prin simboluri chimice şi prin indici, a compoziției calitative şi cantitative a unei substanțe.

G

Grad Celsius (centigrad)

Unitate de temperatură în scara Celsius, egală cu 1/100 din intervalul dintre temperatura de topire a gheții şi temperatura de fierbere a apei, la presiunea normală.

Grad de disociere

Fracțiunea de molecule disociate dintr-un electrolit egală cu raportul dintre numărul de molecule disociate electrolitic şi numărul total de molecule dizolvate sau topite.

Grad Kelvin

Unitate de temperatură în scara absolută, în care cea mai joasă temperatură este considerată zero absolut (–273,16 ^{0}C) şi temperatura de topire a gheții 273,16 ^{0}C, la presiunea egală cu o atmosferă.

H

Hidracid - Acid care nu conține atomi de oxigen în moleculă.

I

Indicator

Substanță care indică momentul în care s-a terminat o reacție chimică.

Ion

Particulă încărcată electric, a cărei sarcină se datorează cedării sau acceptării de electroni de către atomi sau de către molecule.

L

Lapte de var - Suspensie apoasă de hidroxid de calciu.

Lege

1. Enunţarea condiţiilor comune de existenţă a unui număr mare de fapte particulare.
2. Relaţie care explică un ansamblu de fapte observate.
3. Expresia legăturii necesare, esenţiale, dintre fenomene, a legăturii dintre cauză şi efect, după care se desfăşoară fenomenele din natură şi din societate.

Legea conservării masei materiei în reacţiile chimice
1. Suma maselor substanţelor care reacţionează este egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din reacţie.
2. Numărul şi felul atomilor din substanţele care reacţionează este egal cu numărul şi felul atomilor din substanţele care rezultă din reacţie.

Legea diluţiei (legea lui Ostwald) - Legea care exprimă relaţia dintre gradul de disociere al unei substanţe şi concentraţia soluţiei în care este dizolvată substanţa.

Legea echivalenţilor chimici (legea lui Richter) - Masele substanţelor care reacţionează sau masele substanţelor care reacţionează şi care rezultă sunt proporţionale cu echivalenţii lor.

Legea lui Avogadro - Volume egale de gaze diferite măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi de temperatură conţin acelaşi număr de molecule.

Legea lui Coulomb - Forţa care se exercită între două particule încărcate electric este direct proporţională cu produsul sarcinilor şi invers proporţională cu pătratul distanţei dintre ele.

Legea lui Henry - Cantitatea de gaz care se dizolvă, la temperatură constantă, într-un lichid este direct proporţională cu presiunea gazului.

Legea lui Hess - Cantitatea de căldură a unei reacţii care se desfăşoară în mai multe etape şi pe mai multe căi, este independentă de reacţiile intermediare, cu condiţia ca stările iniţială şi finală ale sistemului să fie aceleaşi. Căldura reacţiei globale este egală cu suma căldurilor reacţiilor intermediare.

Legea lui Raoult - Scăderea relativă a tensiunii de vapori a unei soluţii, de substanţă cu volatilitate redusă într-un solvent volatil, este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate.

Legea periodicităţii - Proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor sunt funcţii periodice ale numărului atomic.

Legea proporţiilor definite (legea lui Proust)
1. Indiferent de proveniență, orice substanţă chimică este formată din aceleaşi elemente luate în aceeaşi proporţie.
2. La formarea unei combinaţii chimice, elementele reacţionează în rapoarte de masă constante şi bine definite.
3. Toate substanţele au o compoziţie calitativă şi cantitativă bine definită.

Legea proporţiilor multiple (legea lui Dalton) - Dacă reacţionează două elemente şi în condiţii diferite, formează mai multe feluri de substanţe compuse, cantităţile dintr-un element care reacţionează cu aceeaşi cantitate din celălalt element se află între ele într-un raport de numere întregi şi mici.

Legea volumelor constante (legea lui Gay-Lussac) - Între volumele substanţelor care reacţionează precum şi între volumele substanţelor care reacţionează şi care rezultă, există un raport de numere întregi şi mici. Legea se aplică numai în cazurile în care reacţionează şi rezultă substanţe în stare gazoasă.

Legile lui Faraday
1. Cantitatea de substanţă separată la electrozi este direct proporţională cu cantitatea de electricitate care trece prin soluţie.
2. Echivalenţii chimici sunt proporţionali cu echivalenţii electrochimici.
3. O cantitate de 96500 de coulombi depune la electrozi un echivalent gram de substanţă.

M

Metil-oranj - Indicator de pH, solubil în apă, insolubil în alcool.

Mol (moleculă gram) - Cantitatea dintr-o substanţă, numeric egală cu masa moleculară şi exprimată în grame.

Molalitate (concentraţie molală) - Numărul de moli de substanţă dizolvată în 1000 de grame de dizolvant.

Molaritate (concentraţie molară) - Numărul de moli de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie.

Moleculă - Cea mai mică particulă dintr-o substanţă care poate exista independent şi care mai păstrează proprietăţile substanţei din care face parte.

N

Nano - Prefix care indică a miliarda parte, 10^{-9}. Astfel 1 nanogram (ng) = 10^{-9} grame, 1 nanometru (nm) = 10^{-9} metri.

Nucleu atomic - Partea centrală a atomului care conţine protonii şi neutronii.

Număr atomic - Arată numărul de protoni din nucleul unui atom. Este egal cu numărul de electroni din învelişul electronic al atomului neutru şi indică poziţia elementului (numărul de ordine) în sistemul periodic.

Număr de masă - Numărul total de protoni şi de neutroni din nucleul unui atom.

Numărul lui Avogadro - Numărul de molecule dintr-un mol de substanţă. Este egal cu $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule.

O

Onctuozitate - Proprietatea lubrifianţilor de a forma şi de a menţine (sau de a reface) un film continuu la suprafeţele lubrifiate.

Oxidant - Substanţă care se reduce (acceptă electroni) provocând oxidarea unei substanţe.

Oxidare
1. Fenomenul de cedare de electroni. Substanţa care cedează electroni are caracter reducător.
2. Fenomenul de trecere a unei particule de la stare de oxidare negativă la stare de oxidare zero, la stare de oxidare pozitiv inferioară, la stare de oxidare pozitiv superioară prin cedare de electroni.

P

Pasivitatea metalelor - Proprietatea pe care o prezintă unele metale (Al, Fe, Cr ş.a.) de nu reacţiona cu acizi concentraţi deşi reacţionează cu acizii respectivi diluaţi.

Peroxizi - Oxizi proveniţi de la apa oxigenată. Conţin legătura peroxidică -O-O-.

pH - Logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei protonilor dintr-o soluţie. Exprimă caracterul acido-bazic al soluţiei. Are valori cuprinse între 1 şi 14.
Soluţiile cu pH = 7 au caracter neutru, cele cu pH < 7 prezintă caracter acid iar cele cu pH > 7 prezintă caracter bazic.

pOH - Logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei ionilor hidroxid. Caracterizează o soluţie din punct de vedere acido-bazic. Are valori cuprinse între 1 şi 14. Pentru orice soluţie pH + pOH = 14

Potenţial de electrod - Diferenţa de potenţial care se stabileşte, la echilibru, între un metal şi soluţia care conţine ionii săi.

Principiul lui Le Chatelier-Braun - Dacă se modifică unul din factorii care influenţează echilibrul chimic (presiunea, concentraţia, temperatura) al unui sistem, echilibrul se deplasează în sensul anihilării cauzei care a produs stricarea echilibrului.

Proces ireversibil - Proces care se desfăşoară într-un singur sens. Sistemul poate fi adus în stare iniţială numai pe o cale diferită de cea urmată de procesul direct.

Proces reversibil - Proces care se poate desfăşura în ambele sensuri. Sistemul revine la starea inițială pe aceeaşi cale pe care a avut loc procesul direct.

Produs ionic al apei - Produsul dintre concentrația protonilor şi concentrația ionilor hidroxid. Este o mărime constantă pentru o anumită temperatură. Valoarea produsului ionic al apei, la 25 ^{0}C este egală cu 10^{-14} mol^2/L^2.

Punct de fierbere - Temperatura la care o substanță lichidă se transformă în vapori, în toată masa sa.

Punct de solidificare - Temperatura la care o substanță lichidă sau gazoasă trece în stare solidă.

Punct triplu - Punct definit de temperatură şi de presiune, în care o substanță coexistă în stare solidă, lichidă şi gazoasă.

R

Rafinare - Proces tehnologic de purificare sau de îmbunătățire a calității unui produs.

Reactant - Substanța care participă la o reacție chimică.

Reactiv - Substanță care participă la o reacție caracteristică (de precipitare, de culoare, de formare de substanțe gazoase etc.) cu o anumită substanță.

Reactivitate chimică - Capacitatea unui atom, a unei molecule sau a unui radical de a participa într-o reacție chimică.

Reacție chimică - Fenomenul prin care se modifică natura substanței care participă la reacție. Se reprezintă printr-o ecuație chimică.

Reacție de combinare - Reacția în care din două sau mai multe substanțe (simple sau compuse) se obține o singură substanță cu proprietăți noi.

Reacție de deplasare (de substituție) - Reacția în care un element dintr-o substanță compusă este înlocuit de un alt atom dintr-o substanță simplă.

Reacție de descompunere - Reacția în care dintr-o substanță compusă se obțin două sau mai multe substanțe (simple sau compuse).

Reacție de dublu schimb - Reacția în care două elemente din două substanțe compuse se schimbă între ele.

Reacție de oxidare - Reacție de cedare de electroni.

Reacție de oxido-reducere - Reacție care se desfăşoară cu schimb de electroni.

Reacție de reducere - Reacție de acceptare de electroni.

Reacție reversibilă - Reacție care se poate desfăşura în ambele sensuri. Dacă vitezele de reacție în cele două sensuri sunt egale, reacția se numeşte în echilibru.

Reacție endotermă - Reacție care se desfăşoară cu absorbție de căldură.

Reacție exotermă - Reacție care se produce cu degajare e căldură.

S

Salpetru - Nume vechi dat azotaților naturali de natriu, potasiu, calciu şi amoniu.

Sare - Compus chimic rezultat prin înlocuirea protonilor dintr-un acid cu ioni de metal.

Sistem chimic - Sistem format din substanțe chimice care reacționează între ele.

Sistem heterogen - Sistem discontinuu, format din mai multe faze, care prezintă diferențe în proprietățile sale.

Sistem omogen - Sistem continuu, format dintr-o singură fază, are aceleaşi proprietăți fizice şi chimice în toate punctele sale.

Sistemul periodic al elementelor - Clasificarea elementelor chimice în funcție de numărul atomic.

Solubilitate
1. Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-o altă substanță, formând un sistem omogen.
2. Cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva, în anumite condiții, într-o cantitate bine determinantă de dizolvant.

Solubilizare - Trecerea unei substanțe din stare insolubilă sau din stare foarte puțin solubilă, în soluție.

Soluție molală - Soluția care conține un mol de substanță dizolvată în 1000 g.de dizolvant.

Soluție molară - Soluția care conține un mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție.

Soluție normală - Soluția care conține un echivalent gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție.

Soluție saturată
1. Soluția care conține cantitatea maximă de substanță dizolvată.
2. Soluția care conține o cantitate de substanță dizolvată, echivalentă cu coeficientul de solubilitate.

Soluție standard - Soluția care are o concentrație bine definită.

Soluție tampon - Soluție care are proprietatea de a menține pH-ul unei soluții aproximativ constant la adăugarea cantităților mici de acid sau bază tare.

Solvatare - Legarea moleculelor solventului de particulele substanței dizolvate.

Solvent - Componenta dintr-o soluție, care se găseşte de obicei, în cantitatea cea mai mare.

Solvent nepolar - Solvent ale cărei molecule sunt apolare.

Solvent polar - Solvent ale cărei molecule sunt polare.

Solvent protolitic - Solvent cu caracter amfoter, după teoria protolitică a acizilor şi a bazelor. Sunt asemenea solvenți apa, amoniacul, dioxidul de sulf, ş.a.

Stare amorfă - Stare solidă a materiei, lipsită de o aranjare ordonată a particulelor constituente.

Stare cristalină - Starea materiei caracterizată printr-un aranjament ordonat al particulelor constituente, concretizat în interiorul cristalelor prin rețele cristaline determinate de celulele elementare, iar la exterior, prin diferite forme geometrice.

Stare de agregare - Starea fizică a materiei sub una din formele: gazoasă, lichidă, solidă, mezomorfă, plasmă.

Stare gazoasă - Stare de agregare a materiei, caracterizată prin mişcarea liberă, dezordonată a particulelor constitutive, care ocupă tot spațiul pe care îl au la dispoziție şi exercită o anumită presiune asupra pereților vasului în care se află. Gazele nu au volum şi nici formă proprie, forțele de atracție dintre particule sunt foarte slabe.

Starea lichidă - Stare de agregare a materiei, caracterizată prin mişcarea dezordonată a particulelor între care se exercită forțe de atracție medii, au volum propriu şi iau forma vaselor în care sunt depuse.

Stare solidă - Stare caracterizată prin volum şi prin formă proprie, între particulele constitutive se exercită forțe apreciabile. Substanțele solide sunt greu compresibile.

Substanță chimică - Element sau compus chimic, omogen din punct de vedere al compoziției şi al structurii.

T

Termochimie - Partea chimiei care studiază efectele termice ale reacțiilor chimice.

Tinctură de iod - Soluție 5-10% de iod în alcool, utilizată la sterilizarea rănilor.

Titru - Un mod de exprimare a concentrației unei soluții definit ca numărul de grame de substanță dizolvată într-un mililitru de soluție.

Toxic - Calitatea unor substanțe care, introduse în organismul viețuitoarelor, dăunează temporar sau permanent tulburând activitatea întregului organism sau chiar moartea.

Turnesol - Pigment albastru, parțial solubil în apă, utilizat ca indicator acido-bazic.

U

Unitatea atomică de masă - Unitatea atomică de masă (u.a.m) reprezintă a douăsprezecea parte din masa izotopului 12 al carbonului.

V

Valență
1. Proprietatea unui element sau a unui radical de a reacționa în proporții bine determinate cu alți atomi sau cu alți radicali.
2. Capacitatea atomilor de a reacționa între ei.

Valență maximă - Valența cea mai mare pe care o poate prezenta un element.

Vapori saturați - Vaporii care, într-un vas închis, se găsesc în echilibru cu lichidul din care provin.

Vaporizare - Trecerea unei substanțe din stare lichidă în stare gazoasă. Dacă vaporizarea se realizează numai la suprafața lichidului, fenomenul se numeşte evaporare.

Var nestins - Oxid de calciu.

Var stins - Soluție sau suspensie de hidroxid de calciu.

Viscozitate - Proprietatea unui fluid (lichid sau gaz) de a opune rezistență la curgere, determinată de forțele de frecare interne din fluid.

Vitriol - Denumirea mai veche a acidului sulfuric.

Volum atomic - Raportul dintre masa atomică a unui element şi densitatea sa.

Volum molal - Volumul ocupat un mol din orice substanță gazoasă, în condiții normale de presiune şi de temperatură. Are valoarea 22,41 litri.

Anexa 6

CERCETĂTORI DE SEAMĂ ÎN DOMENIUL CHIMIEI

Arrhenius, Svante August (1859-1927), fizician şi chimist suedez. A fost profesor de fizică la Stockholm. A elaborat teoria disociației electrolitice şi a fost laureat al premiului Nobel pentru chimie (1903).
Avogadro, Amedeo (1776-1856), cercetător italian. Este primul om de ştiință care a făcut distincție clară între atomi şi între molecule.
Berzelius, Jons Jakob (1779-1848), chimist suedez. A studiat chimia şi medicina la Upsala. Din anul 1810 a fost profesor de chimie, de farmacie şi de medicină la Stockholm. A descoperit fenomenul de cataliză, fenomenul de izomerie şi o serie de elemente chimice printre care seleniul, ceriul, thoriul. A introdus în chimie simbolurile chimice cu semnificația lor calitativă şi cantitativă.
Becquerel, Henri (1852-1908), fizician francez. A descoperit fenomenul de radioactivitate. În anul 1903, împreună cu Marie şi Pierre Curie, a primit premiul Nobel pentru fizică.
Bronsted, Johannes Nikolaus (1879-1947), chimist şi fizician danez, profesor la Copenhaga. A elaborat teoria protolitică a acizilor şi a bazelor.
Butlerov, Aleksandr Mihailovici (1828-1886), chimist rus, fondatorul teoriei structurii chimice (1861), conform căreia proprietățile unei substanşe organice nu depind numai de numărul şi felul atomilor din moleculă, ci şi de modul de aranjare a lor în spațiu. Pe baza acestei teorii s-a dezvoltat apoi, stereoizomeria.
Couloumb, Charles Augustin (1736-1806), fizician francez, cunoscut pentru dezvoltarea legii lui Coulomb şi a teoriei electromagnetismului.
Dalton, John (1766-1844), chimist şi fizician englez. A studiat aerul şi comportarea amestecurilor de gaze enunțând „teoria atomică", legea presiunilor parțiale ale gazelor, legea proporțiilor multiple. A efectuat prima descriere a „orbirii colorate" (daltonismul) de care suferea.
Davy, Sir Humphry (1778-1829), chimist englez, profesor la Londra. A descoperit metalele alcaline, a demonstrat că diamantul este carbon, a sugerat că hidrogenul imprimă substanțelor caracter „acid", a observat efectul ilariant al protoxidului de azot, a efectuat cercetări asupra clorului şi iodului. A inventat o lampă de siguranță pentru minieri, cu flacăra apărată de o sită metalică.
Edeleanu, Lazăr (1862-1941), chimist român, care a dezvoltat procedeul de rafinare selectivă, care ii poarta numele, procedeul Edeleanu, a fracțiunilor de petrol, pe baza solubilității diferite a hidrocarburilor în SO_2 lichid.
Fajans, Kasimir (1887-1975), chimist polonez. A fost profesor de chimie fizică la Karlsruhe, la Munchen şi la Michigan. A cercetat fotochimia, izotopia şi radioactivitatea. A descoperit, în anul 1913, împreună cu englezul Frederich Soddy legea deplasărilor radioactive.
Faraday, Michael (1791-1867), fizician şi chimist englez. A fost fiul unui potcovar din Londra .În tinerețe a fost vânzător de ziare şi legător de cărți. A fost entuziasmat de conferințele lui Davy – profesor de chimie – al cărui laborant a devenit. Mai târziu a fost asistentul acestuia şi în final l-a înlocuit la catedră. A descoperit legile electrolizei, fenomenul de inducție electromagnetică. În domeniul chimiei a descoperit benzenul în gudroanele de acizi sulfonici ai naftalinei, precum şi unii derivați halogenați.
Galvani, Luigi (1737- 1798), a descoperit procedeul de galvanizare.
Hess, G.H. (1802- 1850), profesor de chimie la Petrograd a formulat legea care ii poarta numele, legea lui Hess sau legea căldurilor de reacție.
Hund, Friedrich (1896-1997), profesor de fizică teoretică la Leipzig, Jena, Franckfurt şi Göttingen. S-a ocupat de teoria cuantică a legăturii chimice, a studiat spectrele atomice şi moleculare precum şi teoria stărilor electronice în rețelele cristaline.
Istrati, Constantin (1850-1919), chimist, medic, preşedinte al Academiei Române (1913-1916), profesor la Universitatea din Bucureşti, care s-a remarcat prin cercetările în domeniul chimiei organice, studierea petrolului şi a sării din zăcămintele din țara noastră.
Kossel, Walter (1888-1956), fizician german cunoscut prin teoria sa asupra legăturii chimice dar şi prin cercetările asupra spectrelor de raze X şi γ.

Langmuir, Irving (1881-1957), fizician şi chimist american. A fost elevul lui Nernst. Împreună cu G.N. Lewis a elaborat teoria valenței. Pentru lucrările sale în domeniul adsorbției şi absorbției la interfețe, în anul 1932, a fost distins cu premiul Nobel pentru chimie.

Lavoisier, Antoin, Laurent (1743-1794), chimist francez, cu o mulțim de idei mărețe, pe care le-a pus în aplicare, fiind considerat primul cercetător care a păşit pe teritoriul chimiei moderne. În 1772 el a concluzionat că există trei stări posibile ale materiei – solidă, lichidă. gazoasă. A formulat independent de Lomonosov, *legea conservării materiei* – "În natură, nimic nu se pierde, nimic nu se câştigă, totul se transformă". A clasificat substanțele anorganice în oxizi, baze, acizi, săruri şi a introdus noțiunea de elemente chimice. A dovedit că arderile care se produc în aer, au loc deoarece acesta conține oxigen. În 1789, Lavoisier scrie *Traite Elementaire deChimie,* fiind considerată prima carte de specialitate modernă despre chimie.

Le Chatelier, Henry (1850-1936), chimist francez, a fost profesor la Paris. A studiat echilibrele chimice şi a enunțat legea deplasării acestora, „*principiul lui Le Chatelier*". A efectuat studii şi în domeniul combustiei şi al metalurgiei.

Lewis, Gilbert Newton (1875-1946), chimist american. A contribuit la dezvoltarea termodinamicii chimice şi a teoriei acizilor şi bazelor. A elaborat o teorie electronică a valenței.

Lomonosov, Mihail (1711-1765), unul dintre cei mai mari învățați de origine rusă, chimist, fizician, scriitor, pictor, geograf, istoric, promotor al culturii şi om de stat. A enunțat pentru prima dată Legea conservării masei. Lomonosov a enunțat această lege în urma studiului gravimetric al arderilor şi a ajuns la concluzia că arderile sunt combinări ale substanțelor cu aerul.

London, Fritz (1900-1954), fizician german. Împreună cu W. Heitler a elaborat teoria legăturii covalente.

Mendeleev, Dimitri Ivanovici (1834-1879), chimist rus. A fost al 14-lea copil al familiei sale. Şi-a făcut studiile universitare la Petersburg şi mai târziu în laboratorul lui Bunsen din Heidelberg. A fost profesor de chimie la Petersburg. Metitul său este că a sitematizat toate elementele cunoscute şi de a prevedea şi locul elementelor încă nedescoperite. El stabileşte în 1869 legea periodicitații proprietăților elementelor în funcție de greutatea lor atomică. Clasificarea elementelor făcuta de Mendeleev a fost confirmată de toate descoperirile ulterioare ale chimiei şi fizicii nucleului şi adoptată unanim.

Millikan, Robert Andrews (1868-1953), fizician american, laureat al premiului Nobel pentru fizică în anul 1923 pentru studii privind sarcina elementară şi în domeniul efectelor fotoelectrice.

Moseley, Henry Gwyn-Jeffreys (1887-1915), fizician englez. Şi-a desfăşurat activitatea la Universitatea din Manchester. Cunoscut prin lucrările sale în domeniul spectroscopiei.

Murgulescu, Ilie (1902-1991), chimist, inventator, preşedinte al Academiei Române, a efectuat cercetări ştiințifice în domeniul chimiei anorganice, chimiei analitice, chimiei fizice, radiochimiei. Institutul de Chimie Fizica din Bucureşti şi sala de curs în care a predat tipm de 23 de ani cursul de chimie-fizica la Universitatea din Bucureşti îi poartă numele.

Nenițescu, Costin (1902-1970), chimist român, profesor la Universitatea din Bucureşti. A publicat două tratate *Chimie Organică* şi *Chimie Generală,* în limba română cu un ridicat nivel ştiințific din care au învățat şi învață toate generațiile de chimişti români.

Nernst, Walther (1864-1941), fizician şi chimist german, laureat al premiului Nobel pentru chimie în 1920. Expresia matematică a potențialului de electrod ii poarta numele- *relatia lui Nernst.*

Nobel, Alfred Bernhard (1833-1896), inginer şi inventator suedez. S-a remarcat prin lucrări în domeniul petrochimiei şi al balisticii. Realizările sale depăşesc 100 de patente printre care se numără şi invenția fabricării dinamitei (1867) şi a balistitei (una dintre pulberile fără fum). A creat Fundația Nobel a Academiei Regale de Ştiințe a Suediei şi a instituit premiul Nobel care se acordă începând din anul1901, anual, pentru: fizică, chimie, medicină, literatură şi pentru pace.

Nobel, Alfred Bernhard (1833-1896), inginer şi inventator suedez. S-a remarcat prin lucrări în domeniul petrochimiei şi al balisticii. Realizările sale depăşesc 100 de patente printre care se numără şi invenția fabricării dinamitei (1867) şi a balistitei (una dintre pulberile fără fum). A creat Fundația Nobel a Academiei Regale de Ştiințe a Suediei şi a instituit premiul Nobel care se acordă începând din anul1901, anual, pentru: fizică, chimie, medicină, literatură şi pentru pace.

Ostwald, Wilhelm (1853-1932), fizico-chimist şi filosof german. A descoperit legea diluției, a contribuit la îmbunătățirea procesului de obținere a acidului azotic prin oxidarea amoniacului. A studiat conductibilitatea electrică a acizilor organici şi a dezvoltat o teorie a culorii. A fost laureat al premiului Nobel pentru chimie (1909).

Pauli, Wolfgang (1900-1958) fizician austriac. A fost profesor la Zurich. A emis ipoteza existenței particulei neutrino şi „principiul de excluziune". A fost laureat al premiului Nobel pentru fizică în anul 1945.

Pauling, Linus (1901-1994), chimist american cu contribuţii deosebite în domeniul naturii legăturii chimice, a structurii moleculelor şi a aplicării mecanicii cuantice în chimie. Laureat al premiului Nobel pentru chimie (1954) şi pentru pace (1962).
Poni, Petru (1841-1925), chimist, fizician, pedagog, mineralog, om politic român, pionier al învăţământului chimic din România. A fost profesor la Universitatea din Iaşi şi membru al Academiei Române, a înfiinţat Catedra de Chimie Organică şi primul laborator de chimie al Universităţii din Iaşi.
Proust, Joseph Louis (1754-1820), învăţat francez care a trăit o perioadă îndelungată în Spania. S-a remarcat prin descoperirea „legii proporţiilor constante". A avut contribuţii în domeniul analizei în stare uscată, a făcut distincţie între oxizi şi hidroxizi, a cercetat zaharurile din sucurile vegetale.
Röntgen, Wilhem Conrad (1845-1923), fizician german. A descoperit în 1895emisia unor radiaţii penetrante, pe care le-a numit radiaţii X, care după moartea sa şi în ciuda testamentului său au fost numite raze Röntgen.
Soddy, Frederich (1877-1956), chimist englez cu activitate didactică la Oxford şi cu lucrări remarcabile în domeniul radioactivităţii. Laureat al premiului Nobel, pentru chimie, în anul 1921.
Sörensen, Söre Peter Lauritz (1868-1939), biohimist danez, care a propus noţiunea de pH şi a studiat proteinele solubile.
Spacu, Gheorghe (1883-1955), professor la Universitatea din Cluj şi din Bucureşti, a făcut cercetări importante în domeniul chimiei complecşilor.
Teclu, Nicolae (1839-1916), chimist născut la Braşov, care a trait la Viena, Austria. A inventat becurile de gaz folosite în laboratoare.
Van der Waals, Johanes Diderik (1837-1923), fizician olandez, profesor de fizică la Amsterdam. A explicat coeziunea moleculelor prin forţe de tip special, „*forţe van der Waals*". I s-a decernat premiul Nobel pentru fizică în anul 1910.
Van Arkel, Anton Eduard (1893-1976) a fabricat titanul de înaltă puritate prin procedeul iodurii sau a barei de cristal.
Volta, Alessandro (1745-1827), fizician italian, unul dinte primii cercetători ai electricităţii, care în 1800 a descoperit pila electrică, iar în onoarea sa unitatea de tensiune electrică a primit numele de Volt.
Waage, Peter (1833-1900), chimist norvegian. A stabilit împreună cu Guldberg Cato Maximilian (1836-1902), chimist şi matematician norvegian, „legea acţiunii maselor".
Wöhler, Friedrich (1800-1882), chimist german considerat pionierul chimiei organice, datorită sintetizării în 1828 a ureei pornind de la materiale anorganice. Sinteza ureei a fost esenţială pentru biochimie, deoarece ea a dovedit că un compus cunoscut ca fiind produs numai de organisme biologice poate fi produs în laborator, în anumite condiţii din materiale fară viaţă.

BIBLIOGRAFIE

1. Anghelache, I. *Benzine auto din petrol şi din surse nepetroliere*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
2. Chiş, E., Ţică, R. *Îndrumar de lucrări practice de laborator - Chimie*, Univ. Transilvania din Braşov, 1979.
3. Cotton, F.A., Wilkinson, G. *Basic Inorganic Chemistry*, J. Willey, New York, 1987.
4. Duţă, A. Ţică, R. *Chimia Materialelor Industriale*, Ed. Gryphon, Braşov, 1999.
5. Gridan, T. *Pietre şi Metale Preţioase*, Ed. Enciclopedică, Bucureşti, 1996.
6. Horun, S., Sebe, O. *Degradarea şi stabilizarea polimerilor*, Ed. Tehnică, 1983.
7. Isac, L., Ţică, R., *Îndrumar de Laborator pentru Chimie Generală*, Reprografia Univ. Transilvania, 2000.
8. Marcu, G. *Chimia metalelor,* EDP, 1979.
9. Nenițescu, C.D. *Chimie Genearlă*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
10. Nenițescu, C.D. *Chimie Organică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
11. Niac, G. ş.a. *Chimie pentru igineri, vol. I şi II*, Ed. UT Pres, Cluj Napoca, 2000.
12. Nica, A, ş.a. *Alegerea şi utilizarea lubrifianţilor şi combustibililor pentru motoare termice*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
13. Nicola, M., Badea, T. *Electrochimie şi Coroziune, Curs*, Reprografia I.P. Bucureşti, 1991.
14. Oniciu, L. *Coroziunea metalelor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.
15. Rădulescu, G.A. *Combustibili, uleiuri, şi exploatarea autovehiculelor*, Ed. Tehnică, 1986.
16. Ţică R, Perniu, D. *Bazele chimiei,* Editura Transilvania din Braşov, 2004.
17. Ţică, R., Bodea, N. *Chimie Generală*, Reprografia Univ. Braşov, 1992.
18. Ţică, R., Măcelaru, M., Drăghici, C. *Îndrumar de laborator pentru chimie generală*, Univ. Transilvania din Braşov, 1991.
19. Ţică, R., Roman, Gh., Perniu, D., Drăghici, C. *Îndrumar de lucrări practice - Chimie*, Univ. Transilvania din Braşov, 1999.
20. Zumdahl, S. *Chemical Principles – Second Edition*, D.C. Heath and Company, 1995.
21. Pauling, L. *General Chemistry*, Denver Publication Inc., NY, USA, 1988.